

Struktura i svojstva voskova

Žulj, Marta

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:583399>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marta Žulj

STRUKTURA I SVOJSTVA VOSKOVA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, znanstveni suradnik, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Zagreb, rujan 2017.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr.sc. Mireli Leskovic na velikodušnoj pomoći, prenesenom znanju i odvojenom vremenu za ovaj rad.

Zahvaljujem se i ostalim djelatnicima Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala, a posebno gospodinu Borisu Pleše.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, zaručniku i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom studija.

SAŽETAK

Voskovi su sve krute ili tekuće tvari koje sadrže ugljikovodike, kiseline, alkohole i estere bez obzira na podrijetlo ili način dobivanja. Zbog njihove složene strukture nije ih jednostavno opisati i zato postoje razne podjele voskova. Prema podrijetlu dijele se na prirodne i sintetske.

Prirodni voskovi su materijali biljnog ili životinjskog podrijetla a dobivaju se iz različitih sjemenki, povrća, izlučevina pčela i drugih insekata. Svojstva tih materijala razlikuju se od svojstava sintetskih voskova koji se dobivaju iz nafte, minerala i produkata nafte. Dobro su poznati prirodni voskovi karnaube, soje, montana, šelak i pčelinji vosak ali njihova količina je znatno manja u usporedbi sa sintetskim voskovima koji se dobivaju iz nafte.

U ovom radu istražena su svojstva šest voskova, tri prirodna i tri sintetska. Strukturna analiza voskova provedena je primjenom FTIR-ATR spektroskopije a površinske karakteristike mjerenjem kontaktnog kuta. Toplinska svojstva voskova analizirana su pomoću diferencijalnog pretražnog kalorimetra. Analiza gorenja provedena je na svijećama pripremljenim od različitih voskova te je procijenjena brzina gorenja.

Ključne riječi: vosak, parafin, sojin vosak, pčelinji vosak, toplinska svojstva

ABSTRACT

Waxes are all solids and liquids found in nature, and to those that occur individually in waxes, such as the hydrocarbons, acids, alcohols, and esters irrespective of their source or method of preparation, provided such constituents are waxlike in their properties.

Because of their complex structure, it is not easy to describe them and because of this there is different waxes classification. By the origin, they are divided into natural and synthetic.

Natural waxes are materials made from plant and animals derived from vegetables, beans, bees and other insects. Natural waxes have properties different from synthetic waxes derived from crude oil, mineral or petroleum products. Well known natural waxes are carnauba, soya, montan, beeswax, schelak, but their quantity is very small compared to crude oil and synthetic waxes. Paraffin is synthetic wax a mixture of aliphatic or saturated hydrocarbons recovered from crude oil by distillation.

In this study properties of six waxes are investigated, three from natural source and three synthetic. Structural analysis of waxes were performed by using FTIR-ATR spectroscopy and surface characteristics by using contact angle measurement. Thermal properties of waxes were analyzed by using differential scanning calorimetry (DSC). Analysis of burning were performed on the candles prepared from different waxes and velocity of wax burning is estimated.

Key words: waxes, paraffin, soya bean wax, beeswax, properties

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Općenito o voskovima | 3 |
| 2.2. Struktura voskova | 7 |
| 2.2.1. <i>Kemijski sastav voskova</i> | 7 |
| 2.2.2. <i>Komponente voskova</i> | 10 |
| 2.3. Prirodni voskovi i njihova svojstva | 17 |
| 2.3.1. <i>Pčelinji vosak</i> | 17 |
| 2.3.2. <i>Kineski vosak (kukasti vosak)</i> | 18 |
| 2.3.3. <i>Sojin vosak</i> | 19 |
| 2.4. Sintetski voskovi i njihova svojstva | 20 |
| 2.4.1. <i>Parafin</i> | 22 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 24 |
| 3.1. Materijali | 24 |
| 3.2. Karakterizacija površine | 25 |
| 3.2.1. <i>FTIR-ATR spektroskopija</i> | 25 |
| 3.2.2. <i>Mjerenje kontaktnog kuta</i> | 26 |
| 3.3. Toplinska svojstva voskova..... | 27 |
| 3.3.1. <i>Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC</i> | 27 |
| 3.4. Određivanje brzine gorenja voskova | 27 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 29 |
| 4.1. Rezultati FTIR-ATR spektroskopije | 29 |
| 4.2. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta | 33 |
| 4.2.1. <i>Slobodna površinska energija</i> | 34 |
| 4.3. Rezultati diferencijalno pretražne kalorimetrije..... | 35 |
| 4.4. Rezultati mjerenja brzine gorenja voskova | 40 |
| 5. ZAKLJUČCI..... | 43 |
| 6. LITERATURA..... | 44 |

1. UVOD

Povijest voska stara je koliko i čovječanstvo, a prva njegova uporaba javlja se u drevnom Egiptu. Egipćani su davne 4200. godine prije Krista upotrebljavali vosak za mumificiranje tijela te za ukrašavanje lijesova pokojnika. Kod ukrašavanja lijesova boje vezane voskom, postavljaju se metalnim štapićem na drvenu podlogu, zatim hlade čime se postiže velika očuvanost boja. Uporaba voska za četvrtaste ploče bile su od velike koristi jer su po tom modelu napravljene današnje moderne knjige. Pčelinji vosak koristio se u doba renesanse u Italiji, za razne slikarske tehnike. U Španjolskoj religijskoj umjetnosti za izradu i bojanje skulptura svetaca. U modernije doba poznata je uporaba voska za izradu lutaka poznatih osoba u pravoj veličini koje se nalaze u Muzeju voštanih figura.

Riječ vosak potječe iz anglo-saksonske riječi *weax* koja se upotrebljavala za materijal prirodnog podrijetla dobiven iz pčelinjeg saća, a kasnije i za tvari dobivene iz biljaka. Danas taj pojam dobiva šire značenje, odnosi se na sve krute ili tekuće tvari koje sadrže ugljikovodike, kiseline, alkohole i estere bez obzira na podrijetlo ili način dobivanja. Parafinski vosak dobiven iz nafte naziva se jednostavno parafinom zbog latinskog podrijetla riječi *paraffinum* što znači vrlo malog afiniteta. Naziv prirodnog zemnog voska cerazina potječe od dvije riječi *cera* i *sine* što u prijevodu znači *bez voska* ili *pravi, besprijekoran predmet* (nedostaci u keramičkom posuđu prikrivali su se voskom) smatra se prirodni vosak koji dobiven iz zemlje.[1]

Podjela voskova prema podrijetlu je na prirodne i sintetske voskove pri čemu se prirodni dijele na obnovljive i neobnovljive, a obnovljivi dalje na kemijski obrađene i neobrađene te neobnovljivi na sirove i rafinirane. Sintetski voskovi se dijele na one koji su građeni u obliku kopolimera i na one građene od homopolimera. Sojin, rižin, carnauba vosak su najpoznatiji biljni voskovi, a životinjski pčelinji bijeli, pčelinji žuti, kukasti vosak te vosak lojnih žlijezda ovaca.[2]

Voskovi koji sadrže različite alkaneugrađene u lance, nazivaju se parafinskim voskovima, a dobivaju se iz nafte. Pročišćavaju se vakuum destilacijom. Parafinski voskovi su smjese zasićenih n- i izoalkana, naftena i alkil- i naftnih-supstituiranih aromatskih spojeva.[1]

Vosak dobiven iz ugljena i lignita naziva se Montanov vosak, koji sadrži visoku koncentraciju zasićenih masnih kiselina i alkohola.[1] Puferskim reakcijama polietilena pri 400°C nastaju voskovi koji su derivati polietilena, a sadrže dugolančane molekule. [1]

Primjena voskova je važna i rabi se u raznim industrijama: farmaceutskoj (usporivači ljeakarskih matrica), prehrambenoj (žvakaće gume, čokoladni bomboni), kozmetičkoj (ruževi, maskare, učvršćivači kose, proizvodi za depilaciju), tekstilnoj (impregnacija) te za proizvodnju svijeća, za poliranje itd.[2]

U ovom radu provedena je analiza šest vrsta voskova, tri prirodna – sojin biljni vosak i dva pčelinja voska i tri sintetska – vosak stolne svijeće, vosak čajne svijeće i parafin. S namjerom da se utvrdi kakve su strukturne razlike provedena su ispitivanja primjenom FTIR-ATR spektroskopije. Površinske karakteristike određene su mjerenjem kontaktnog kuta a toplinska svojstva primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Utvrđene su značajne razlike u strukturi koje su rezultirale različitim toplinskim svojstvima i različitom brzinom gorenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Općenito o voskovima

Riječ vosak potječe iz anglo-saksonske riječi *weax* koja se upotrebljavala za materijal prirodnog podrijetla dobiven iz pčelinjih saća, a kasnije i za tvari dobivene iz biljaka. Danas taj pojam dobiva šire značenje, odnosi se na sve krute ili tekuće tvari koje sadrže ugljikovodike, kiseline, alkohole i estere bez obzira na podrijetlo ili način dobivanja. Tvari koje prema kemijskom sastavu ne pripadaju voskovima, ali imaju jednaka fizikalna svojstva također se smatraju voskovima.

Parafinski vosak dobiven iz nafte naziva se jednostavno parafinom zbog latinskog podrijetla riječi *paraffinum* što znači vrlo malog afiniteta. Naziv prirodnog zemnog voska cerazina potječe od dvije riječi *cera* i *sine* što u prijevodu znači *bez voska* ili *pravi, besprijekoran predmet* (nedostaci u keramičkom posuđu prikrivali su se voskom) smatra se prirodni vosak koji dobiven iz zemlje.[1]

Prema staroj definiciji riječ vosak koristila se za pojam proizvoda od domaćih pčela. Bilo je uvriježeno da se žuti i bijeli vosak odnose na pčelinje voskove, tako se u današnje vrijeme ti voskovi dijele na žuti pčelinji vosak *cera flava* i pčelinji bijeli kao *cera alba*. Umjetnici su se od davnina bavili izradom skulptura iz voska: bilo je uobičajeno modelirati voskom kalup u koji je kasnije lijevana bronca.[1]

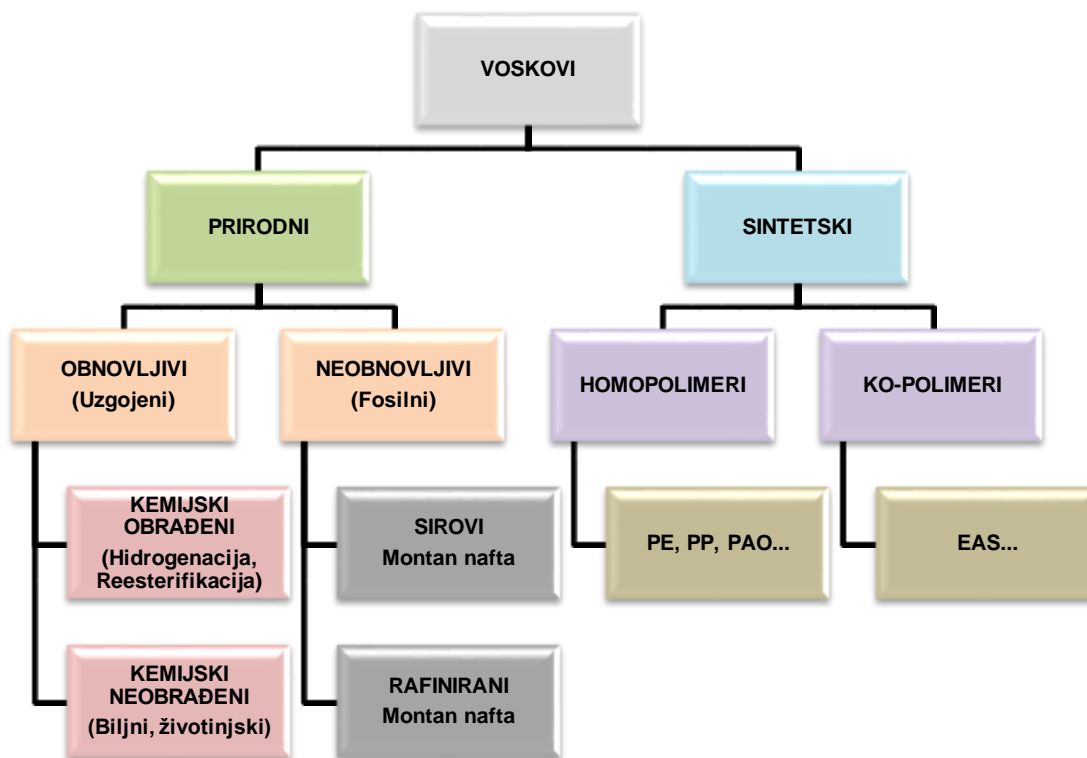
Povijest voska stara je koliko i čovječanstvo, a prva njegova upotreba javlja se u drevnom Egiptu. Egipćani su davne 4 200. godine prije Krista upotrebljavali vosak za mumificiranje kako bi se spriječilo raspadanje kože i organa pokojnika te za ukrašavanje lijesova. Kod ukrašavanja lijesova boje vezane voskom, postavljaju se metalnim štapićem na drvenu podlogu, zatim se hlade te se postiže velika očuvanost boja. Uporaba voska za četvrtaste ploče bile su od velike koristi jer su prema tom modelu napravljene današnje moderne knjige. Pčelinji vosak koristio se u doba renesanse u Italiji, za razne slikarske tehnike. U Španjolskoj crkvenoj umjetnosti koristio se za izradu i bojanje skulptura svetaca. U modernije doba poznata uporaba voska je za izradu lutaka poznatih osoba u realnom obliku koje se nalaze u Muzeju voštanih figura.

Pčelinji vosak lako je savijati i oblikovati, pri niskoj temperaturi se tali u prozirnu tekućinu, miješa se s bilo kojom bojom i dobro obnavlja površinske tonove, a njegova se

tekstura i postojanost mogu mijenjati u uljima ili mastima. Pčelinji vosak je prikladan medij za izradu kalupa ili kao sastavnica kalupa. Koristili su ga stari Egipćani, Grci, Rimljani te sekasnije koristi u doba renesanse u Italiji.

Voskovi su mješavine manje ili više hidrofobnih organskih tvari srednje duljine lanaca. Pri temperaturi od 20°C suplastični do tvrdi i krhki. Voskovi se tale na temperaturama od 40°C do 140°C bez razgradnje i ponovno se stvrdnjavaju bez promjene. Topljivost i postojanost voskova izrazito je ovisna o temperaturi.

Prirodni voskovi se dobivaju biogenezom u održivom procesu i fizički se prerađuju bez kemijskih promjena. Stoga se prirodni voskovi mogu smatrati potpuno prirodnim čak i organskim (bio) u posebnim slučajevima. Prirodni voskovi su uravnoteženogsastava kojirezultira brojnim primjenama i doprinose izuzetnimsvojstvima u raznovrsnim formulacijama kozmetičke, farmaceutske i prehrambene industrije teostalih proizvoda široke potrošnje.[2]



Slika 1. Podjela voskova prema podrijetlu[2]

Voskovi se prema podrijetlu mogu podijeliti na prirodne i sintetske voskove, a prirodni voskovi se dijele na voskove obnovljivih i neobnovljivih izvora, slika 1.

Voskovi obnovljivih izvoramogu biti kemijski modificirani npr. dobiveni procesima hidrogenacije ili reesterifikacije i kemijski neobrađeni na biljnoj i životinjskoj osnovi. [2]

Neobnovljivi voskovi ili fosilni voskovi dijele se na sirove i rafinirane voskove. Sintetski voskovi postoje kao homopolimeri (npr. PE, PP, PAO...) i ko-polimeri (npr. EAS...). Kemijski gledano, teško je sve voskove svrstati u gore navedene kategorije i zato je bila potrebna opće prihvaćena definicija voskova. Tako je kao opće prihvaćena definicija voskova uzeta ona od DGF-a (German Society for Fat Science), da su voskovi smjese više ili manje hidrofobnih tvari srednje duljine lanaca sljedećih svojstava:

- od mekih i ljepljivih do tvrdih i plastičnih ili lomljivih pri 20 °C,
- temperature taljenja od 40 do 140 °C,
- ponovno otvrdnjavaju nakon taljenja bez promjene
- uglavnom su taline niske viskoznosti
- ponekad imaju površinski sjaj
- topljivost i postojanost izrazito ovisna o temperaturi

Pravi prirodni voskovi su prema literaturi [2] oni iz obnovljivih izvora, dobiveni biogenezom u održivom procesu. Prirodni voskovi predstavljaju smjesu dugolančanih, linearnih i brojnih alifatskih monoestera. Djelom sadrže i različite količine: linearnih ugljikovodika (candelila i pčelinji vosak), slobodnih masnih kiselina (pčelinji vosak), slobodnih masnih alkohola - polikosanola (šetak i kanauba vosak) i drugih sastojaka poput fitosterola, prirodnih smola itd. Vosak iz bobica i različiti egzotični voskovi (mirte, mimoze, zelenog čaja, jasmína, ruže, lotosa i voska narančastog cvijeta) također su zanimljivi za primjenu.[2]

Područja primjene voskova

U primjeni važna svojstva voskova odnose se na geliranje ulja, povećanje viskoznosti i teksturu. Hidrokoloide su dobro poznati sustavi na bazi vode ali ne i na bazi ulja. Taj uvjet više ili manje zadovoljava vosak. Drugi uljni gelatori poput polimera ili estera šećera ne stvaraju prave kristalne gelove. U mješavini ulja i voskova tijekom otvrdnjavanja stvara se posebna vrsta kristalne strukture - ovi strukturirani uljni gelovi nisu pravi gelovi.

Kada se ovi uljano-voštani gelovi prešaju ili gumiraju, kristali se lome i tale, tako da se dobije homogena raspodjela uljnog gela na koži ili kosi.

Brojna specifična svojstva potječu iz uporabe voska za različite namjene. Kao primjer mogu se navesti:

- sposobnost vezanja ulja u sredstvu za poliranje cipela i ružu za usne
- vodoodbojnost kod oblaganja dražeja i industrijskih premaza
- olakšavaju rad u pekarstvu i proizvodnji plastike
- osiguravaju otpornost na ogrebotine u polir pastama za automobile
- služe kao plastifikatori u žvakaćim gumama i toplo-taljivim adhezivima
- djeluju kao maziva kod olovaka i metala
- omogućavaju dobru mazivost maskaru i tonerima
- usporava isušivanje na poljoprivrednim zemljištima



Slika 2. Primjeri primjene voskova

2.2. Struktura voskova

Voskovi se sastoje od različitih tvari, uglavnom ugljikovodika (ravnolančanih ili razgranatih alkana i alkena), ketona i diketona, primarnih i sekundarnih alkohola, aldehida, estera sterola, alkanske kiseline, terpena (skvalene) i monoestera (estri voska).

Obično su to materijali s dugim ili vrlo dugim ugljikovim lancima (od 12 do ~38 ugljikovih atoma). Voskovi su esteri alkohola koji nije glicerol (dugolančanih alkohola, sterola, hidroksikarotenoida, vitamina A) i dugolančanih kiselina (estri voska). Esteri voska saponificiraju u vrućim lužnatim otopinama pri čemu nastaje masna kiselina i alkohol. Oni su topljivi u aromatskim otapalima, kloroformu, eterima, esterima i ketonima.[2]

Tablica 1. Komponente voska [2]

| Spoj | Opća strukturna formula |
|-----------------------------|--|
| n-alkani | $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ |
| ketoni | R^1COR^2 |
| sekundarni alkoholi | $\text{R}^1\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$ |
| β -diketoni | $\text{R}^1\text{COCH}_2\text{COR}^2$ |
| Monoestri | R^1COOR^2 |
| Primarni alkoholi | RCH_2OH |
| Aldehidi | RCHO |
| Dikarboksilne kiseline | $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ |
| ω -hidroksi kiseline | $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ |

2.2.1. Kemijski sastav voskova

Komponente voska sastoje se uglavnom od alkil estera proizvedenih esterifikacijom alkohola velike molekulske mase sa serijometanolnih kiselinom. Esteri se nalaze kao esteri slobodnih alkohola i slobodnih masnih kiselina i krajnjim ostacima ugljikovodika vrlo velike molekulske mase.

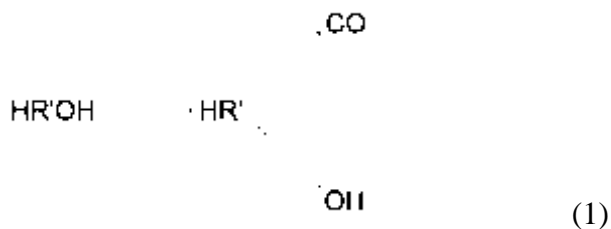
Općenito se vjeruje da funkcionalni elementi CO, H i O potječu od disocijacije fotosintezom CO₂ (ili zraka) i H₂O. Ti elementi grupiraju se u više lanaca, koje nazivamo n. Kada je n = 4, krute komponente voskova bi bile C₁₂, C₁₆, C₂₀, C₂₄ i C₃₀. Postoji uvijek paran broj ugljikovih atoma u metilenskom lancu. Kada bi iznosio n=6, komponente bi bile pri C₁₂, C₁₈, C₂₄ i C₃₀, a kada je n = 8 komponente bi bile C₁₆, C₂₄ i C₃₀. Sve ove komponente nalaze se u voskovima u različitim količinama. Komponente s većim sadržajem ugljika kao C₃₂ rijetko se susreću u biljnim i životinjskim voskovima.

C₂₆ i C₃₁ kiseline, keratonska i melastična kiselina najčešće su komponente voska. Vjerojatno obje te kiseline rezultiraju eliminacijom CO₂ iz C₂₇ i C₃₂ dikarboksilne kiseline, imena tetrakozilmalonične i oktakozisucinične kiseline, koje su poznate kao komponente u reakcijama izmjene prirodnih materijala.[1]

Generalno govoreći komponente prirodnog voska imaju paran broj ugljikovih atoma, isključujući sterole, keto-kiseline, *iso*-masne kiseline i ugljikovodike. Uvijek se javljaju poteškoće prilikom izdvajanja keratonske kiseline koja je identična sa sintetskom n-keratonskom kiselinom, a isto tako melastičnu identičnu s n-melastičnom kiselinom.

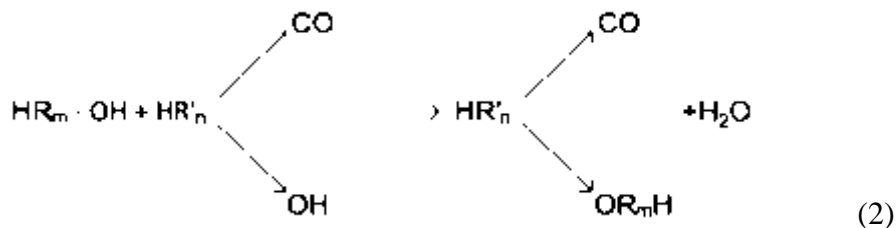
Smjese C₂₆ i C₂₇ (*iso*) kiselina mogu se pojaviti jedna pokraj druge u kristalnoj strukturi i tako čine separaciju nemogućom ili iznimno teškom. Ista stvar je kod C₃₀ i C₃₁ kiselina. Prirodna C₃₁ kiselina, melastična kiselina pojavljuje se kao jedina normalna ravno-lančana struktura s neparnim brojem ugljika, za koju se vjeruje da se javlja u prirodi i vjerojatno postoji u slobodnom stanju samo u voskovima.[1]

U biljnom metabolizmu je sigurnije pretpostaviti da prvo nastaju alkoholi (C₉ na više). Alkoholi asimiliraju komponentu CO iz CO₂ da bi se dobila masna kiselina, koja nastaje fotosintezom slobodnih radikala. Ako se metilenska (CH₂) skupina u lancu označi kao R' onda je

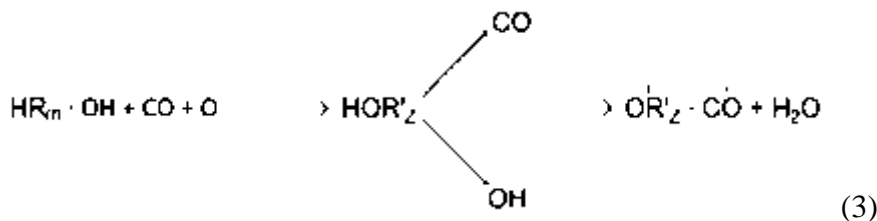


Ovom reakcijom raste udio komponente voska u lancu. Alkoholi s neparnim brojem ugljikovih atoma proizvode kiseline s parnim brojem ugljika a alkoholi s parnim brojem ugljikovih atoma se esterificiraju kiselinom. Svako vezivanje alkohola s parnim C atomima ostaje slobodno.

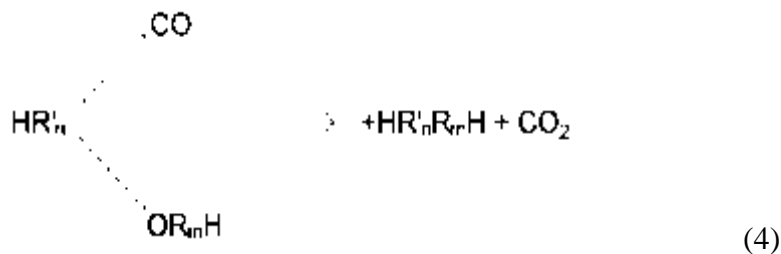
R_m predstavlja alkohol metilenskog lanca s parnim brojem ugljikovih atoma i R'_n kiselinu kao lanac s neparnim brojem ugljikovih atoma, a duljina lanaca kao m i n , koji mogu biti isti ili drugačiji, tada se može napisati reakcija nastajanja estera:



Hidroksi kiseline s krajnjom OH skupinom imena ω hidroksi kiselina, dobivaju se fotosintezom, uvođenjem O i CO u alkohol s neparnim brojem ugljikovih atoma (C_9 na više). Poznati su kao anolidi kada su okruženi nevezanom H_2O do stvaranja laktona.



Ugljikovodici nastaju dekarboksilacijom estera, a premještanje CO_2 rezultira ugljikovodičnim lancem s neparnim brojem ugljikovih atoma.

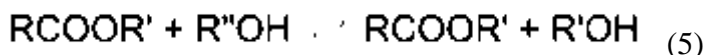


Alkoholi n -duljine lanca primarnog tipa komponente su mnogih biljnih voskova, a nekoliko voskova sadrži sekundarne alkohole s OH skupinom na $1/3$ dužine lanca. Dihidridni i trihidridni alkoholi su prikazani kao glikol i glicerol a najviše pripadaju životinjskim i biljnim uljima.

Esteri su skoro najvažnije komponente prirodnih voskova. Prirodni vosak sadrži više molova kiselina nego alkohola te se alkoholi uvijek pronalaze u spojevima s esterima, kiseline nižih molekulskih masa prve reagiraju s višim alkoholima, a suvišak viših kiselina ostaje slobodan ili nepromijenjen.

Temperatura taljenja estera je nešto viša od odgovarajuće kiseline i to ima utjecaj na temperaturu taljenja alkohola na kojeg je kiselina estera bila vezana. Svi poznati esteri u voskovima imaju paran broj ugljikovih atoma.

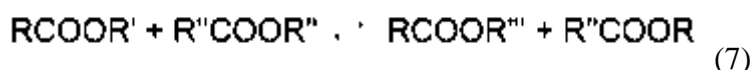
U reakciji izmjene estera i alkoholaestera kao i u hidrolizi, u vezi između –OR skupine i karbonilne skupine (CO), alkoksi skupina ostaje netaknuta, a veza na C atomu se cijepa. U ovom slučaju lanac metilena je dulji



ili u acidolizi



ili u reakciji izmjene ester-ester



Biljni i životinjski voskovi sadrže zasićene alifatske lance alkana koji se slažu od 19 do 31 ugljikovih atoma. Ovi ugljikovodici imaju neparan broj ugljikovih atoma. Tekući voskovi sadrže nezasićene ugljikovodike koji u pravilu imaju daleko niže točke taljenja od zasićenih ugljikovodika. Temperatura taljenja ugljikovodika raste s brojem ugljikovih atoma što znatno olakšava identifikaciju ugljikovodika kada se izoliraju iz voska.

Ugljikovodici koji sadrže od 17 do 44 ugljikovih atoma (parnih i neparnih) glavne su komponente mineralnih i naftnih voskova. Mnogi od njih su razgranatih lanaca. Nezasićeni ugljikovodici su komponente prirodnih voskova i imaju paran broj ugljikovih atoma.

2.2.2. Komponente voskova

Zasićeni ugljikovodici

a) Normalni parafini

Pravi rafinirani parafinski voskovi građeni su od velikih n-parafinskih krutina, sa 17 do 34 ugljikovih atoma. Povećanjem broja ugljikovih atoma raste i temperatura taljenja. Svi parafini s brojem ugljikovih atoma od 17 do 34 javljaju se kao gusto pakirani heksagonski oblici. Gustoća je dana sljedećom formulom:

$$\frac{1}{D_{kruto}} = 1,018 + \frac{1,465}{n}, \text{ pri čemu je } n \text{ broj ugljikovih atoma.}$$



Oktadekan

b) Razgranati parafini

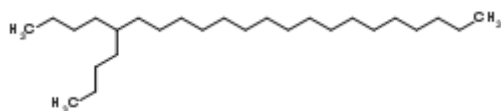
Općenito, razgranati alkani imaju primjetno niže točke taljenja od normalnih alkana. Primjerice, heksakozen se tali pri 56,2°C, a parafin s empirijskom formulom C₂₆H₅₄ i s butilom na bočnom lancu ima mnogo nižu točku taljenja. Vrijednost temperatura taljenja se smanjuje s brojem ugljikovih atoma na koji je vezan supstituent. Svi ovi spojevi kristaliziraju u sličnom sustavu, ali imaju različite temperature taljenja. Strukture prikazane na slici 3 imaju sljedeće vrijednosti: 5-n-butildokozen ima temperaturu taljenja pri 20,8 °C, 7-n-butildokozen se tali kod 3,1°C i 9-n-butildokozen niskih 1,3 °C.



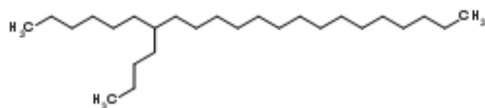
Heksakozen



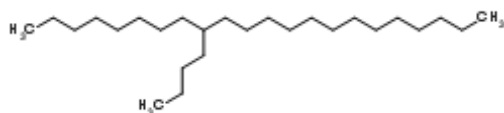
Fitokeranska kiselina



5-n-butildokozen



7-n-butildokozen



9-n-butildokozen

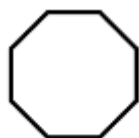
Slika 3. Razgranati alkani

Tablica 2. Temperature taljenja parafina [1]

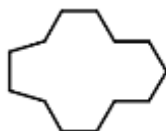
| Temperatura taljenja (°C) | | | | | |
|---------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | bez supstituenta | 2-metil supstituirani | 3-metil supstituirani | 4-metil supstituirani | 5-metil supstituirani |
| $C_{34}H_{70}$ | 72,6 | 65,9 | 61,7 | 58,5 | 55,5 |
| $C_{35}H_{72}$ | 74,4 | 68,0 | 64,0 | 60,6 | 57,9 |
| $C_{36}H_{74}$ | 75,8 | 69,7 | 65,9 | 62,9 | 60,2 |
| Fitokerin | | | | 59,0 | |

Pri sobnoj temperaturi 2-metil-supstituirani ugljikovodici postoje u formi koja lako reagira s dugolančanim spojevima (monoklinska ili triklišna), dok 3-,4-,5-metilni supstituenti imaju ortorompsku strukturu. Pri 10 do 15°C nižoj temperaturi supstituirani spojevi metilenske skupine pokazuju prijelaz u kristalnu strukturu (monoklinsku, triklišnu).

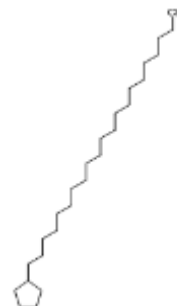
Voskovi dobiveni iz lignita i nafte sadrže polimetilenske cikličke ugljikovodike i nazivaju se **cikloparafini**. Cikloparafini su spojevi cikličke građe koji pokazuju niže talište što je smještaj prstena udaljeniji od kraja ravnog lanca i tako primjerice točka taljenja za ciklooktan iznosi 13,5°C, za ciklotridekan 23,5°C te 45,4 °C za 1-ciklopentilhenekozan.



a) Ciklooktan



b) Ciklotridekan



c) 1-ciklopentilhenekozan

Alkoholi voskova

Tvar koja ne podliježe reakciji saponifikacije u voskovima uključuje sve tvari koje ostaju netopljive u vodi nakon što je sav vosak saponificiran pomoću KOH ili njegove ekvivalentne količine, zatim slijedi adicija oslobađanja vode i razdvajanje tvari koji ne podliježu saponifikaciji selektivnim otapalom. Tvar koja ne podliježe saponifikaciji sadrži prvenstveno alkoholne voštane alkohole lančaste i/ili cikličke strukture ugljikovodika. Analitički gledano voštani alkohol uklanja se, pomoću dimljene klorovodične kiseline ostavljajući ugljikovodike netaknutima.

Neki monohidridni alkoholi koji se nalaze u prirodnim voskovima, posebice oni s više od 20 ugljikovih atoma, nisu identični s onima proizvedenima sintetskim putem.

Nemaju jednaku strukturu ni optičku aktivnost. Vosak janječih žljezda bio je prvi kod kojeg su primjećene $-\text{CH}_3$ skupine u bočnom lancu te je zaključeno kako alkoholi koji imaju $-\text{CH}_3$ bočnu skupinu na predzadnjem položaju imaju niže talište od odgovarajućih n-alkohola.

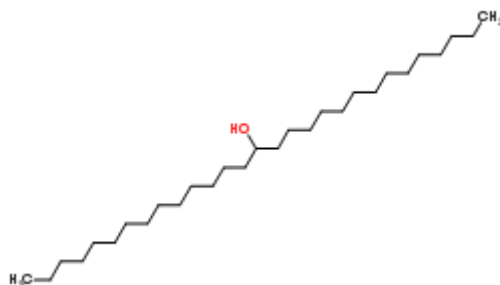


Izo-pentakosanol



1-pentakosanol

Sekundarni alkoholi su alkoholi koji na ugljikov atom koji sadrži $-\text{OH}$ skupinu imaju vezana dva supstituenta, a struktura jednog od sekundarnih alkohola sadržanih u voskovima prikazana je ispod:



Nonakosan-15-ol

Alkohole koji imaju zasićeni šesteročlani prsten i CH_2OH skupinu te jednu ili više $-\text{CH}_3$ skupina nazivamo cikličkim alkoholima a oni se nalaze u cvjetnim voskovima.



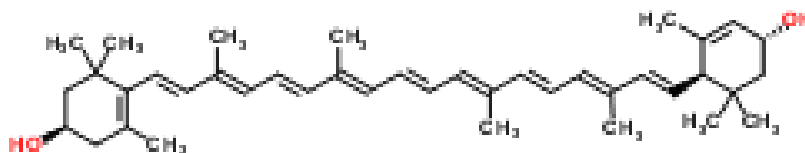
Ciklodekanol

Postoje nezasićeni alkoholi koji su većinom u tekućem stanju, dok ih je nekoliko u krutom stanju. Takvi alkoholi ali s manjim brojem ugljikovih atoma nalaze se u biljkama., npr. alkohol sastava $C_9H_{17}OH$ nonenol, u čajnom vosku sa strukturom:



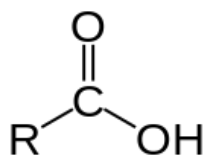
Nonenol

Karotenoidi su organski pigmenti koje nalazimo u kromoplastima. Karotenoidi upijaju svjetlost valne duljine koja odgovara plavom ili plavo-ljubičastom spektru svjetlosti. Neki karotenoidi u tijelu čovjeka mogu imati ulogu antioksidansa. Lutein, čija je struktura prikazana na slici ima dvije funkcionalne –OH skupine i veže se s masnim kiselinama.[1]



Lutein

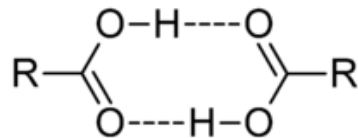
Karboksilne kiseline dijele se na zasićene, nezasićene i aromatske, a ovisno o broju COOH skupina mogu biti mono-, di- i poli-karboksilne kiseline. Karboksilne kiseline sadrže karboksilnu funkcionalnu skupinu –COOH koja je u kiselinskim derivatima zamijenjena drugim skupinama, slika 4.



Slika 4. Struktura karboksilne skupine

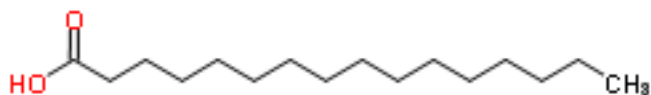
Temperatura taljenja kod masnih kiselina raste s porastom broja –CH₃ skupina. Karboksilne kiseline nižeg broja ugljikovih atoma (1-5) su topljive u vodi, a veće nisu zbog povećane hidrofobne prirode alkilnog lanca. Ove duže lančane kiseline imaju tendenciju topljivosti u manje polarnim otapalima kao što su eteri i alkoholi. Karboksilne kiseline grade

dimere preko dvije vodikove veze između kisikovih i vodikovih atoma, slika 5. Kiselost karboksilnih kiselina povećava se u blizini elektron-odvlačećih skupina jer one stabiliziraju karboksilatni anion induktivnom delokalizacijom naboja.



Slika 5.Dimeri karboksilnih kiselina

Pripravljaju se oksidacijom aldehida i primarnih alkohola, oksidacijom alkil-benzena, reakcijom Grignardovog reagensa s CO₂ te hidrolizom cijanohidrida i drugih nitrila.[4]



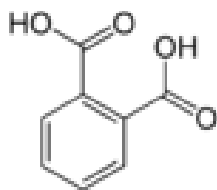
Slika 6.Palmitinska kiselina

Palmitinska kiselina, slika 6 je višamasna kiselina koja je veoma zastupljena u prirodi i glavna je komponenta palminog ulja.

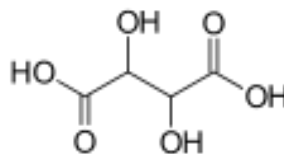
Dikarboksilne kiseline

Dikarboksilne kiseline su kristalne čvrste tvari. Topljivost u vodi i točka taljenja α , ω -spojeva raste u nizu, jer lanci ugljika postaju duži s izmjenom parnih i neparnih brojeva ugljikovih atoma, tako da je čak za brojeve ugljikovih atoma manjih parnih brojeva talište veće nego za sljedeći u nizu s neparnim brojem.

Ovi spojevi su slabe dibazne kiseline s pKa koja je usmjerena prema vrijednostima od oko. 4,5 i 5,5 što rezultira porastom razdvajanja dviju karboksilnih skupina.[5]



Ftalna kiselina



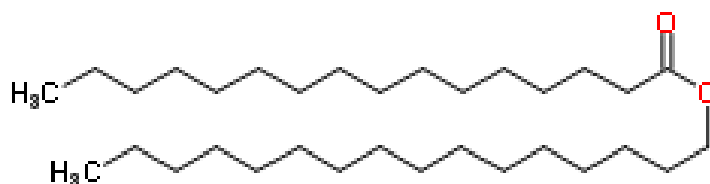
Tartarna kiselina

Esteri voskova

Esteri su spojevi koji se dobivaju reakcijom viših masnih kiselina i viših alifatskih alkohola (ponekad i cikličkih) i pripadaju glavnoj komponenti biljnih i životinjskih voskova. Esteri su momomeri koji kada se nađu u prirodi sadrže paran broj ugljikovih atoma u molekulskom lancu. Sklonost kiseline neparnog broja ugljikovih atoma da se veže s alkoholom neparnog broja ugljikovih atoma rezultira nastajanjem estera koji ima paran broj ugljikovih atoma.[1]



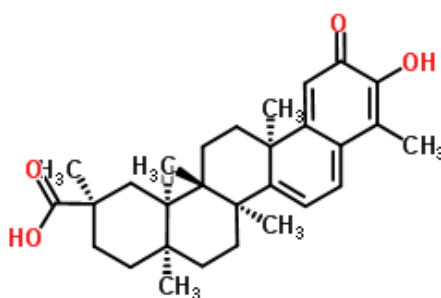
Dobivanje estera moguće je prirodnim putem ili sintetskim poput heksadecil palmitata.



Cetil palmitat

Smole

Smola je kemijski inertna čvrsta ili izrazito viskozna tvar biljnog ili sintetskog podrijetla. Smole proizvode mnoge drvenaste biljke koje im služe kao zaštitni sloj. Smola koju proizvodi većina biljaka sastoji se uglavnom od terpena i derivata. Neke smole također sadrže visok udio smolne kiseline.[1]



Triterpen

2.3. Prirodni voskovi i njihova svojstva

2.3.1. Pčelinji vosak

Pčelinji vosak je supstanca koju proizvode pčele (*Apis mellifera*) u voštanim žlijezdama, a njegova boja ovisi o cvjetovima s kojih prikupljaju nektar. Pčele koriste vosak za gradnju saća i svojih nastamba – košnica. Pčelinji vosak lako podliježe reakciji saponifikacije i lako se emulgira zbog visokog sadržaja slobodnih masnih kiselina, diola i hidroksi kiselina. Pčelinji vosak dolazi kao bijeli (*Cera Alba*) i žuti (*Cera flava*).

Sastav pčelinjeg voska:

- palmitat
- palmitoleat
- hidroksipalmitat i
- oleat esteri dugolančanih alkohola (C30-32) (oko 70 do 80% ukupne mase)

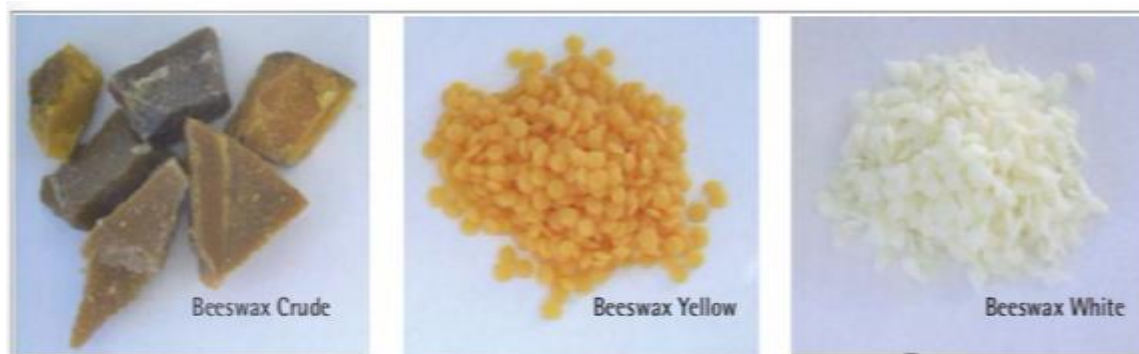
Omjer triacontanilpalmitata (ili melizilpalmitata, C30 alkohol esterificiran s C16 masnom kiselinom) prema kerozinskoj kiselini (C26: 0), a druga glavna komponenta pčelinjeg voska je omjera 6:1. Također su prisutni etilni esteri (najbrojnija vrsta je etil palmitat, etil tetrakozanoat i etil oleat) alifatski ugljikovodici (od 10 do 18% heptakozana i nonakozana i druge vrste od 17 do 35 ugljikovih atoma), nezasićeni ugljikovodici od 21 do 35 ugljikovih atoma s jednom ili dvije dvostruke veze, steroli (do 2% kao kolesterol, lanosterol, B-sitosterol), feromoni (geraniol, farnesol) i terpenoidi.[2]

Fizikalna svojstva:

- netopljiv u vodi
- gustoća 0,95g/cm³
- postaje krhak ispod 180 ° C i mek iznad 35°C do 40°C
- tališta 65°C

Pčelinji vosak se koristi još od davnih vremena a njegova prisutnost otkrivena je na zidnim slikama Lascauxove špilje i egipatskih mumija. Drevni Egipćani su ga koristili kao ljepilo i za oblaganje te u brodogradnji. U rimsko doba, pčelinji vosak se koristio kao vodoodbojno sredstvo i za tretiranje obojenih zidova (medij za "Fayum portrete"). U srednjem vijeku ovaj vosak bio je vrijedan i korišten kao oblik valute.

U novije doba, pčelinji vosak se koristi kao materijal za modeliranje, zaizradu pečata, premaza, za poliranje i za izradu svijeća.[2] Na slici 7 prikazan je sirovi i rafinirani žuti i bijeli pčelinji vosak.



Slika 7. Sirovi pčelinji vosak, žuti pčelinji vosak i bijeli pčelinji vosak [2]

2.3.2. Kineski vosak (kukasti vosak)

Ovaj vosak luče kukci uzgojeni u Kini (*Coccus ceriferus*) i ostavljaju ga na granama stabala (potrebno je 1500 insekata da se proizvede 1 g kineskog voska).

Sastav kineskog voska:

- esteri (oko 83%)
- neke slobodne kiseline,
- alkoholi (do 1%) i
- ugljikovodici (2 do 3%).
- kemijski se esteri sastoje od lanaca s 46 do 60 ugljikovih atoma, alkohola i kiselina s 26 ili 28 ugljikovih atoma

Pročišćeni vosak se koristi za izradu svijeća i lakiranje, slika 8.



Slika 8. Kineski vosak [4]

2.3.3. Sojin vosak

Sojin vosak se pripravlja hidrogenacijomulja iz sojinih sjemenkipri čemu nastaje triglicerid, koji sadrži visoki udio stearinske kiseline.

Svojstva sojinog voska:

- temperatura taljenja ~od 49 do 82 °C.
- gustoća 0,9 g / cm³
- sojin vosak je dostupan u obliku pahuljica i peleta
- i ima bijeli neproziran izgled

Sojin vosak ima više prednosti od parafinskog voska:

- 100% je prirodan i netoksičan vosak
- biorazgradiv (praktički bez čađe)
- gori čisto i 25% do 50% duže u usporedbi s parafinskim svijećama
- topljiv u vodi (spremnik se može čistiti sa sapunom i vodom, koji se opet može upotrijebiti)
- dugotrajnog mirisa
- ne sadrži otrove i
- ne onečišćuje zrak
- obično je mekši od parafinskog voska

Koristi se izradu svijeća te za liječenje karcinoma dojke,za utvrđivanje nekih karcinogenih spojeva koja uzrokuju karcinom, slika 9.



Slika 9. Sojin vosak [7]

2.4. Sintetski voskovi i njihova svojstva

Sintetski voskovi smatraju se onim voskovima koji imaju fizikalna svojstva slična prirodnim voskovima. Proizvodnja sintetskih voskova iz godine u godinu raste.

Podjela sintetskih voskova:

1. Dugolančani polimeri etilena sa OH ili drugom skupinom koja zaustavljanja duljinu na kraju lanca (A-C polietilen 6)
2. Dugolančani polimeri etilnog oksida u kombinaciji s alkoholom imena polioksietilen glikol („Carbowax 400“)
3. Halogenirani ugljikovodici, ravnog lanca ili u obliku prstena (klorirani parafinski voskovi, kloroparafinski prstenasti kondenzacijski voskovi ili direktno klorirani naftaleni „Halowaxes“)
4. Montan voskovi dobiveni od molekula izrazito velike mase. (I.G. vosak Z. ili Gersthofen vosak S.)
5. Alkil esteri i polihidrični alkoholni esteri hidroksilnih kiselina. (Polioksietilen sorbitol, a poliol-eter-ester dobiva se iz prirodnih voskova)
6. Sintetski ugljikovodični voskovi pripremljeni sintezom vode-plina u kojoj se CO reducira vodikom pod tlakom pomoću katalizatora. (Fischer-Tropsch voskovi)
7. Hidrogenirani voskovi: a) voskovi pripremljeni od potpuno ili pola hidratiziranih ulja za sušenje, b) voskovi pripremljeni od ricinusovog ulja, c) voskovi pripremljeni optimalnom hidrogenacijom ulja pod uvjetima povišene temperature i tlaka radi proizvodnje viših alkohola
8. Lančani ili ciklički ketoni slični vosku: a) simetrični ketoni dobiveni katalitičkim tretiranjem više masnih kiselina (lauron, palmiton, stearon), b) nesimetrični ketoni dobiveni F-C kondenzacijom masnih kiselina i cikličkih ugljikovodika (fenozifenil heptodecil keton)
9. Voštani esteri prirodnih voskova pripremljeni zagrijavanjem masnih alkohola i masnih kiselina, ili halogeniranjem derivata masnih kiselina, uz strujanje CO₂ (cetil stearat)
10. Amidni derivati masnih kiselina sa 12-18 C atoma pripremljenih reakcijom masne kiseline sa suhim amonijakom pod tlakom (konačni proizvodi „Armid HT“ ili „Armid C“)
11. Vosku slični produkti imidske kondenzacije više masnih kiselina sa ftalnim anhidridom i alifatskim aminom u svrhu proizvodnje ftaliamida. (N-oktadecilftalimid)
12. Produkti reakcijemonoetenoidnom ugljikovodika i silicijev halogenida („Scott's silikon“)
13. Esteri polioksietilenskih masnih kiselina (polietilen glikol monostearat)
14. Razni nesvrstani sintetski voskovi[1]

Sintetski voskovi dobivaju se na dva načina: Fischer-Tropsch procesom ili polimerizacijom na bazi etilena. Fischer Tropsch procesom sintetiziraju se ugljikovodici i oksidirane komponente iz smjese vodika i ugljikovog monoksida.

Voskovi na bazi polietilena proizvode se industrijskom polimerizacijom etilena pri visokom ili niskom tlaku ili se dobivaju toplinskom razgradnjom produkata. [3]

Sintetski voskovi primjenjuju se u razne svrhe i lako se podešavaju te su ujednačene kvalitete i dostupnosti, stoga kozmetički proizvodi sve češće sadrže sintetske voskove.

Sastav sintetskih voskova:

- etilen glikol diester ili
- triester dugolančanih masnih kiselina (C18-C36)

Svojstva:

- temperatura taljenja ~60-75 ° C
- bijele pastile

Esteri alkohola i masnih kiselina kraćihlinearnih ili razgranatih lanca proizvode se za kozmetičke svrhe. Esteri omogućavaju dobivanje voskova različitih fizikalnih svojstava ovisno o duljini lanca i strukturnom rasporedu.

Esteri linearnih lanaca (cetil-palmitat i cetostearil-stearat) koji su kruti na sobnoj temperaturi, koriste se za povećanje viskoznosti emulzija. Esteri s tekućim razgranatim lancima (izopropil miristat ili cetostearil etilheksanoat), daju proizvode dobrih svojstava raspršivanja. Izbor estera utječe i na topljivost i širljivost sredstava za zaštitu od sunca i njihovu sposobnost prodiranja u kožu. [2]

Sintetski voskovi, slika 10, povećavaju viskoznost uljne faze u emulzijama, omogućuju formulacijama ljepila izdržati visoke temperature i sprječavaju istjerivanje tekućine iz gela tijekom visoko temperaturnih promjena. Poboľšavaju tvrdoću ulja i kristalnu strukturu za primjene pri visokim temperaturama te za dobivanje filmova postojanih boja. Koriste se u kozmetičkoj industriji (šamponi, losioni, ruževi za usne, kreme za sunčanje).[7]



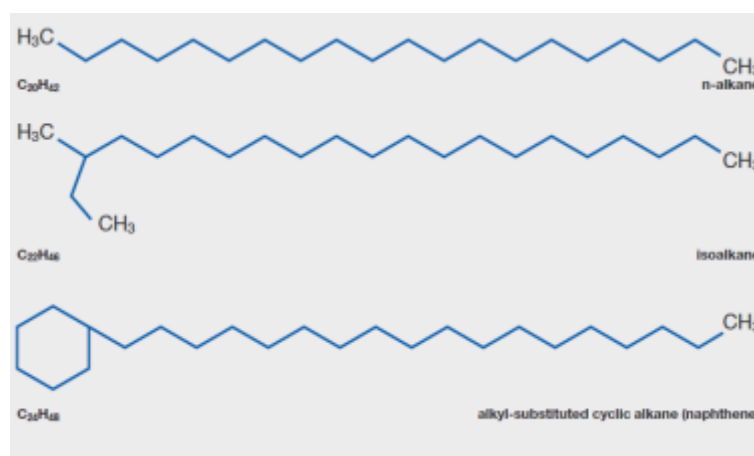
Slika 10. Sintetski vosak [7]

2.4.1. Parafin

Potpuno pročišćen parafinski vosak je bijeli tvrdi kristalni materijal dobiven iz nafte i pročišćen kontroliranim postupkom selektivnog otapanja pri različitim talištima. Pročišćeni parafin visokog stupnja čistoće ima izniman sjaj i čvrstoću. Parafinski voskovi uglavnom se sastoje od normalnog ravnolančanog ugljikovodika (od 18 do 40 ugljikovih atoma). U kemiji, parafin je zajednički naziv za alkane tj. odnosi se na ugljikovodike opće formule C_nH_{2n+2} . Parafinski vosak je kruta tvar koja ima $n = 20-40$ (od $C_{20}H_{42}$ do $C_{40}H_{82}$). Prikaz parafinskih struktura dan je na slici 11.

Svojstva

- temperatura taljenja ~ od 47 do 64 °C
- gustoća 0,9 g/cm³
- netopljiv u vodi, ali topljivi u eteru poput benzena i nekih estera.
- ne utječe na reagense
- visoka električna otpornost



Slika 11. Parafinske strukture [8]

Najvažniji izvor parafinskih voskova je sirova nafta, a ovisno o njenom izvoru, udio čvrstih voskova varira između 3 i 15%. Visoke temperature vrenja voskove čine dijelom ostataka u atmosferskim jedinicama destilacije. Kod prerade ostataka ulja za podmazivanje, voskovi se dobivaju u svim frakcijama vakuumske destilacijske jedinice. Voskovi se moraju ukloniti iz ulja za podmazivanje jer uzrokuju visoku točku preljevanja ulja zbog slabe topljivosti. Čvrsti voskovi se talože ako je temperatura ulja ispod točke taljenja.

Dobivanje parafinskog voska kao nus-produkta moguć je na dva načina:

1. Destilacijom sirove nafte, slika 12
2. Konverzija prirodnog plina, mineralnih goriva i biomase u sintetska goriva [8]



Slika 12. Shema dobivanja parafinskog voska [8]

Primjena

- kao laksativ,
- u bojama i pigmentima, boje, tinte,
- u medicini,
- u kupaonicama,
- u kozmetici,
- u izradi svijeća i premaz za vosak papir.
- kao brtvilo za posude, limenke i boce (djeluje kao sredstvo za sprečavanje otpornosti na vlagu i vezivanje prašine)
- kao premaz za gnojiva.
- koristi se kao kruti propelant za motore hibridnih raketa
- koristi se na rukohvatima, cementnim podlogama i skejtbordima za smanjenje trenja
- služe za otkrivanje nitrata na rukama osumnjičeni ubojica u forenzičnom testu nitrata.
- koristi se kao aditiv u žvakaćim gumama
- kombinacija parafina i mikro voska koristi se za gumene spojeve kako bi se spriječilo pucanje gume.
- koristi se za brave u kućnim materijalima, a prožet je u limu tijekom proizvodnje.
- kada se ugrađuje kao talina tijekom dana, apsorbira toplinu i skrutne noću, a širi se kada se njegova talina koristi u termostatima za industrijsku, domaću i automobilsku industriju.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U ovom radu korišteno je šest različitih vrsta voskova, 3 uzorka prirodnog – 1 biljnog i 2 životinjskog podrijetla (uzorak 1-3) i 3 voska sintetskog podrijetla (uzorak 4-6), slika 13:

1. Sojin biljni vosak (**V1-B**), Hydrogenated Rapaseed oil
2. Pčelinji bijeli vosak (**V2-Ž**), Cera Alba Ph. Eur.
3. Pčelinji žuti vosak (**V3-Ž**), Cera Flava Ph. Eur 7.8
4. Vosak za čajnu svijeću (**V4-S**)
5. Vosak stolne svijeće (**V5-S**)
6. Parafin (**V6-S**)



Sojin biljni vosak
(**V1-B**)



Pčelinji bijeli vosak
(**V2-Ž**)



Pčelinji žuti vosak
(**V3-Ž**)



Vosak stolne svijeće
(**V4-S**)



Vosak za čajnu svijeću
(**V5-S**)



Parafin
(**V6-S**)

Slika 13. Voskovi korišteni za ispitivanja

3.2. Karakterizacija površine

3.2.1. FTIR-ATR spektroskopija

FTIR spektri voskova snimljeni su u području od $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ pomoću Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer spektrometra koristeći Single Reflection ATR System, slika 14. Spektri su snimljeni rezolucijom 4 cm^{-1} akumulirajući rezultat 4 skena.



Slika 14. Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer FTIR-ATR povezan s računalom

U odnosu na klasičnu IR spektroskopiju koja zahtijeva prozirne filmove, otopine ili tabletirane krute uzorke, kod mjerenja ATR tehnikom nije potrebna prozirnost uzorka. Stoga se ova metoda upotrebljava kao nadopuna, ali ne i potpuna zamjena za klasičnu IR spektroskopiju. FTIR-ATR spektroskopija se češće koristi u kvalitativne svrhe dok je za kvantitativnu kemijsku analizu pouzdanija klasična IR spektroskopija.[9,10]

3.2.2. Mjerenje kontaktnog kuta

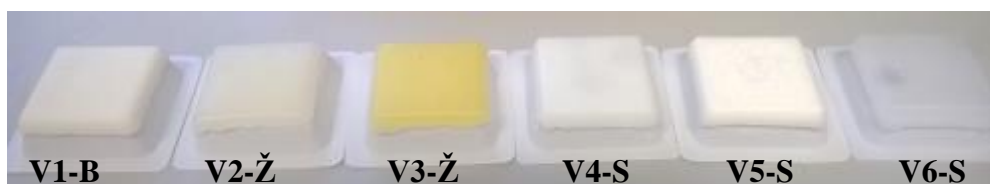
Kontaktni kut kapljice na krutoj površini je kvantitativna mjera vlaženja krutine kapljevinaom. Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na goniometru DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH, slika 15. Kao testne kapljevine korištene su voda i diiodometan poznatih vrijednosti slobodne površinske energije, tablica 3. Kontaktni kut je mjeren na različitim mjestima na pločicama voska, slika 16, a rezultat je prikazan kao prosječna vrijednost 3 mjerenja. Odstupanja su iznosila $\pm 2^\circ$. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 21 ± 2 °C.

Tablica 3. Vrijednosti komponenata slobodne površinske energije testnih kapljevina[11]

| Testna kapljevina | Slobodna površinska energija (mJ m^{-2}) | | |
|-------------------|---|------------|------------|
| | γ | γ^d | γ^p |
| Voda | 21,8 | 51,0 | 72,8 |
| Diiodometan | 50,8 | 0,0 | 50,8 |



Slika 15. Goniometar DataPhysics OCA Instruments GmbH povezan s računalom



Slika 16. Pločice istraživanih voskova za mjerenje kontaktnog kuta

3.3. Toplinska svojstva voskova

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC

Toplinska svojstva voskova istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823e, slika 17.



Slika 17. DSC uređaj Mettler Toledo DSC 822e povezan s računalom

Ispitivanja su provedena u inertoj struji dušika (protok $60 \text{ cm}^3/\text{min}$) uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje u temperaturnom području -10 do 130°C pri brzini $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Masa uzorka iznosila je oko 10 mg . Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se poništila toplinska povijest pripreme uzorka. Iz termograma dobivenih u prvom ciklusu hlađenja određene su temperature kristalizacije i pripadajuće entalpije voskova, dok su iz termograma dobivenih u prvom i drugom ciklusu zagrijavanja određene vrijednosti tališta T_{m1} , T_{m2} entalpija taljenja ΔH_{m1} i ΔH_{m2} .

3.4. Određivanje brzine gorenja voskova

Uzorci za ispitivanje brzine gorenja pripremljeni su taljenjem voska pri temperaturi od 70°C u aluminijskim posudicama okruglog oblika promjera 4 cm i visine $1,6 \text{ cm}$ s fitiljem. Nakon hlađenja pripremljenim uzorcima je izmjerena početna masa (m_0) na vagi Mettler Toledo AB204-S s točnosti $d = \pm 0,1 \text{ mg}$.

Uzorci „svijeća“ s različitim voskovima zapaljeni su šibicom a nakon 30 minuta plamen je ugašen. Ohlađeni uzorci „svijeća“ vagani su u intervalima od 30 minuta tijekom vremena od 180 minuta, slika 18 i 19.



Slika 18. Uzorci „svijeća“ različitih voskova za ispitivanje brzine gorenja

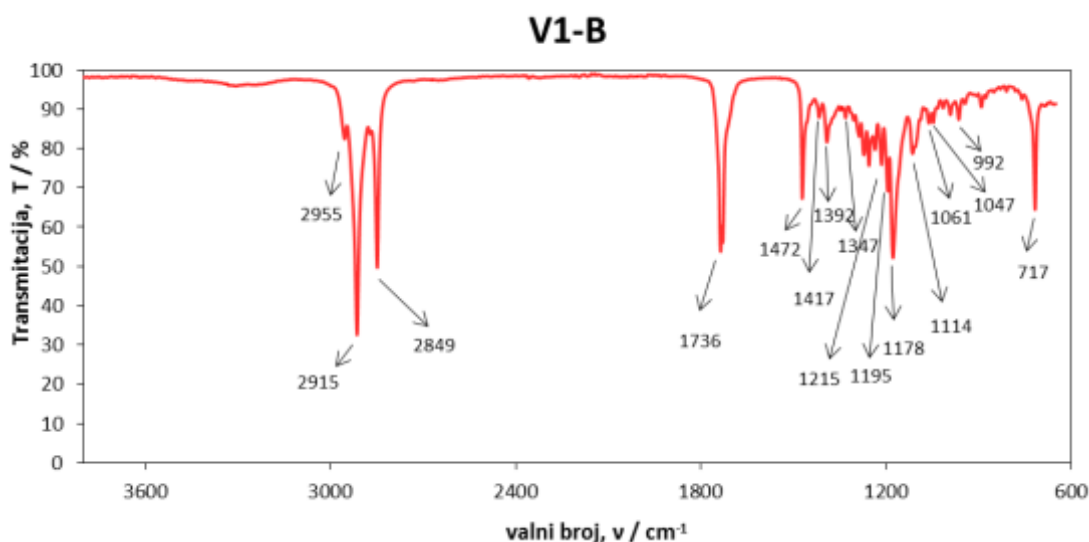


Slika 19. Čajna svijeća(V5-S) tijekom hlađenja

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati FTIR-ATR spektroskopije

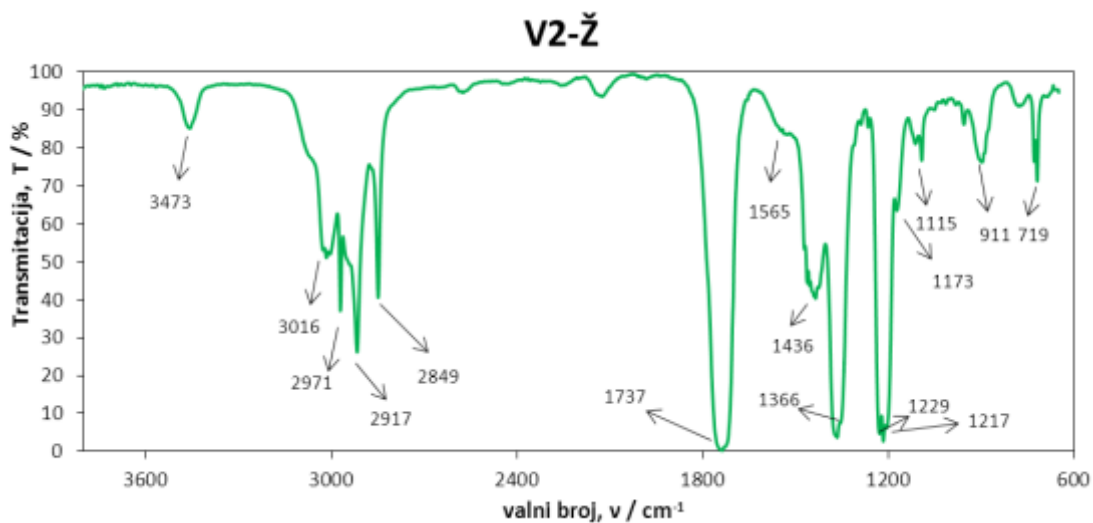
IR spektroskopija je univerzalna metoda ispitivanja koja daje dobar uvid u strukturu materijala. FTIR-ATR spektroskopijom u ovom radu istražena je struktura različitih voskova. FTIR-ATR spektri sojinog voska (V1-B), pčelinjeg bijelog (V2-Ž) i žutog (V3-Ž) voska, voska stolne svijeće (V4-S), voska čajne svijeće (V5-S) i parafina (V6-S) prikazani su na slikama 20 - 25.



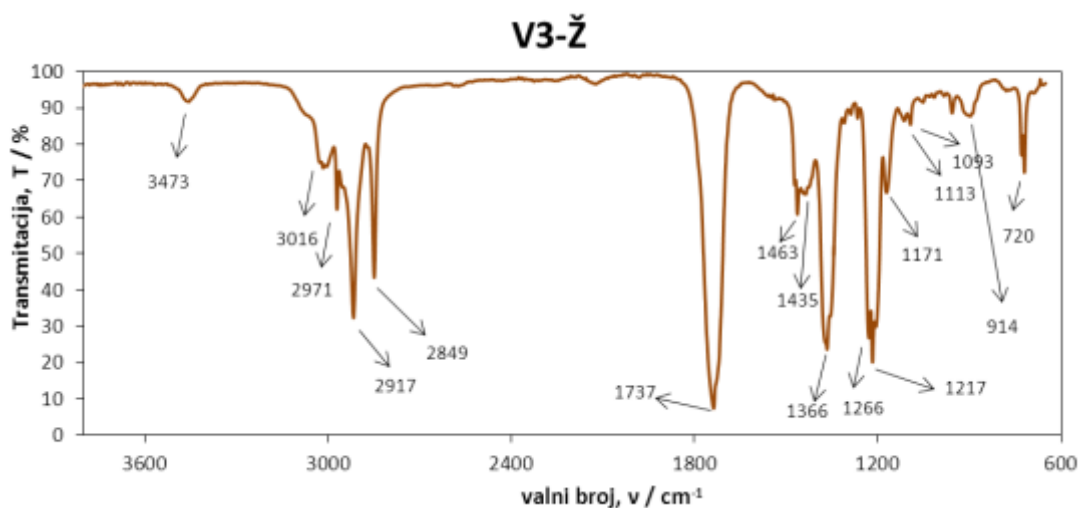
Slika 20. FTIR-ATR spektar sojinog voska **V1-B**

Spektar sojinog voska, V1-B (slika 20) je vrlo sličan spektrima pčelinjeg bijelog voska, V2-Ž (slika 21) i pčelinjeg žutog voska, V3-Ž (slika 25). Sva tri voska su prirodnog podrijetla. Sojin vosak je biljnog a pčelinji životinjskog podrijetla. Na FTIR-ATR spektru sojinog voska vrpce koje se javljaju kod 2955 cm^{-1} , 2915 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} odgovaraju alifatskim ν -CH₂ skupinama.[10,12]

Vrpca kod 1736 cm^{-1} potječe od karbonilne C=O skupine estera iz voska. Vrpce u području 1472 cm^{-1} i 1417 cm^{-1} pripisuju se CH₂ vibraciji savijanja δ (CH₂) a vrpca kod 1392 cm^{-1} pripisuje se CH₃ simetričnoj vibraciji δ s(CH₃) alifatskih ugljikovodika. U području 1178-1114 javlja se apsorpcijska vrpca koja se pripisuje ν -C-O skupini estera. Kod 717 cm^{-1} javlja se vibracijska vrpca njihanja CH₂ skupine.



Slika 21. FTIR-ATR spektar pčelinjeg voska bijelog **V2-Ž**

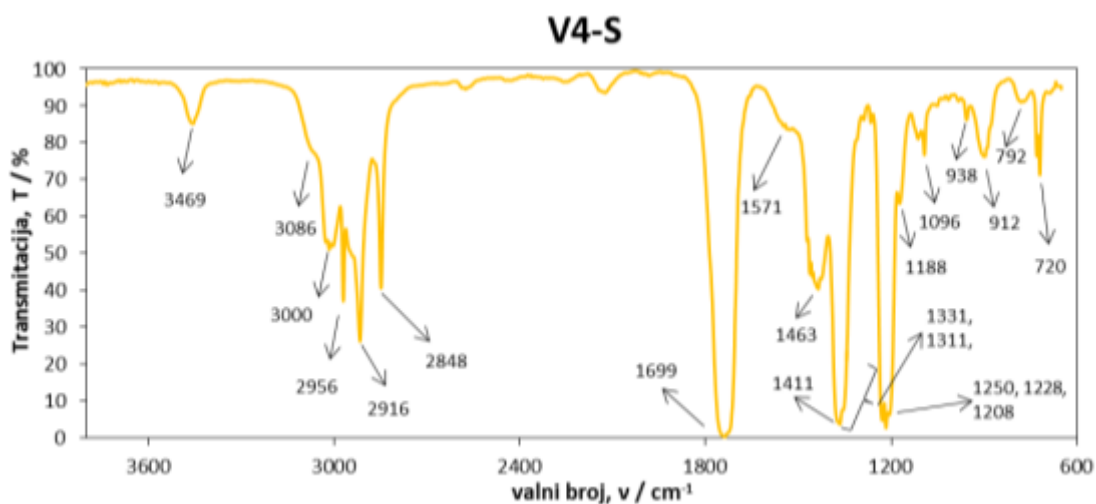


Slika 22. FTIR-ATR spektar pčelinjeg voska žutog **V3-Ž**

Na spektrima pčelinjeg voska (slika 21 i 22) također su vidljive dvije oštre i jake vrpce simetričnog istezanja metilenske skupine i asimetrične vrpce kod 2971, 2917 i 2849 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu\text{-CH}_2$ skupinama alifatskih lanaca. Vrpca C=O kod 1737 cm^{-1} jakog intenziteta i C-O kod 1171 cm^{-1} pripisuju se karbonilnoj C=O i C-O skupini estera. U FTIR spektru pčelinjeg bijelog voska, V2-Ž (slika 21) i pčelinjeg žutog voska, V3-Ž (slika 22) prisutnost C=O karbonilne skupine uočava se kod 1737 cm^{-1} . Vrpca kod 1565 cm^{-1} ukazuje na prisutnost amida II (proteina).

Vrpca kod 3016 cm^{-1} ukazuje na prisutnost organskih materijala a pripisuje se aromatskim vibracijama istezanja i nezasićenim C-H vibracijama. Uz navedenu vrpcu karakteristične su dvije vrpce jedna manjeg a druga većeg intenziteta kod 2971 cm^{-1} i 2917 cm^{-1} te vrpce jakog intenziteta u području ispod 900 cm^{-1} koje se pripisuju deformacijskoj vibraciji C-H prstena. Vrpca -OH istezanja kod 3473 cm^{-1} ukazuje na prisutnost vode u vosku.

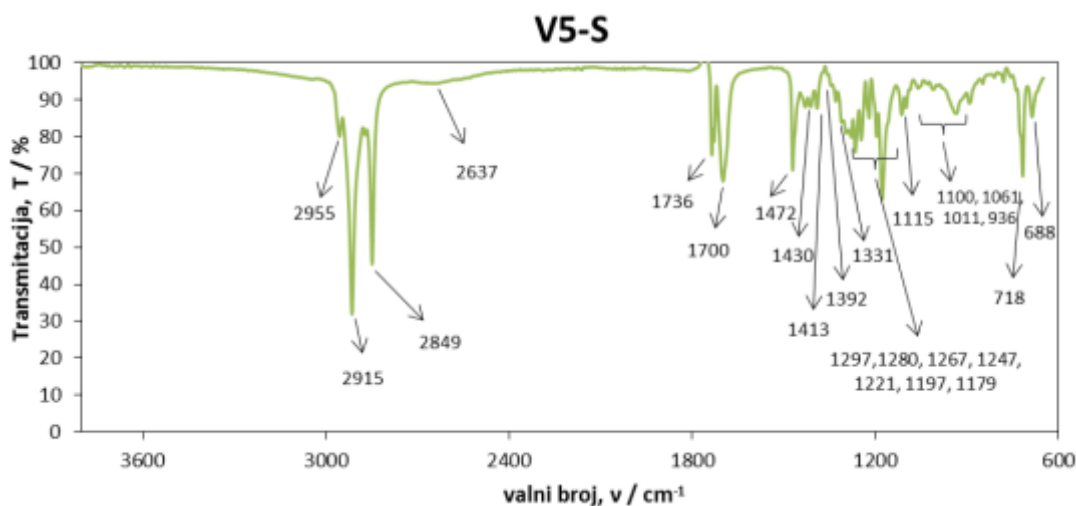
Prevladavajuća komponenta uzoraka voska su alifatski ugljikovodici. U voskovima su nađeni i dugolančani esteri i kiseline. Taj fenomen ima za posljedicu slabo vlaženje pčelinjeg voska vodom i visoku hidrofobnost i to veću od parafina zbog većeg udjela aromatskih ugljikovodika. To ponašanje također potvrđuje da pčelinji vosak ima veći udio aromatskih ugljikovodika u odnosu na parafin.



Slika 23. FTIR-ATR spektar stolne svijeće **V4-S**

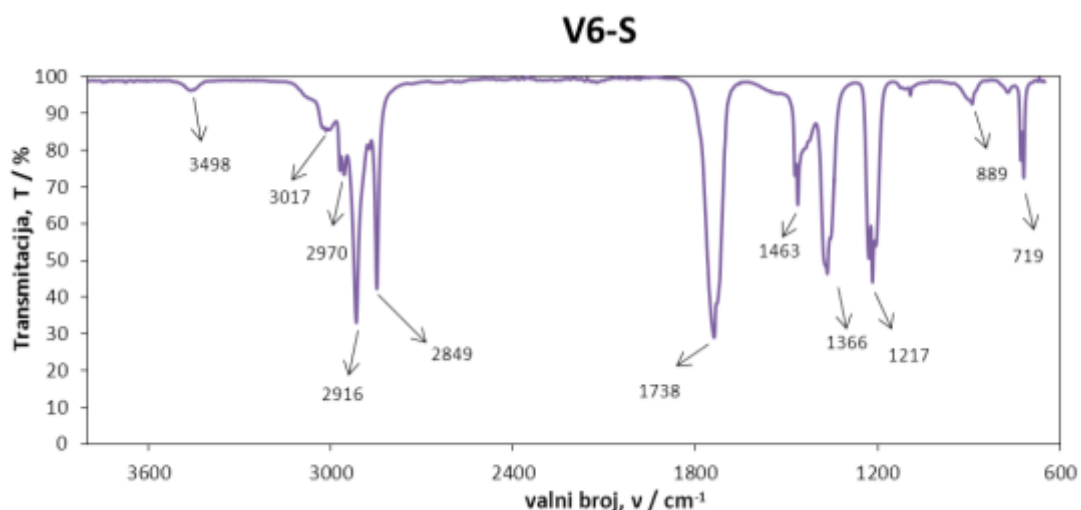
FTIR-ATR spektar stolne svijeće je vrlo sličan spektrima pčelinjeg voska što upućuje na prisutnost pčelinjeg voska u ovom uzorku voska od kojeg je izrađena svijeća (slika 23). Uz navedeno u ovom uzorku prisutni su i brojni drugi spojevi. Tako vrpce u području $3000\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na prisutnost heterocikličkih spojeva kao što je piridin, pirol i furani koji odgovaraju vrpci C-H istezanja a vrpca kod 1571 cm^{-1} ukazuje na prisutnost amida II (proteina). Vrpca kod 3469 cm^{-1} koja odgovara -OH istezanju ukazuje na prisutnost vode u vosku.

Prirodni vosak ima jaku apsorpcijsku vrpceu kod 1740 cm^{-1} koja je tipično pola intenziteta vrpce CH_2 istezanja. Ukoliko vosak ne pokazuje takav omjer ove dvije vrpce tada je u uzorku vjerojatno prisutna mala količina pčelinjeg voska.[10]



Slika 24. FTIR-ATR spektar čajne svijeće **V5-S**

U odnosu na ostale uzorke vosak čajne svijeće ima najmanji intenzitet vrpce kod 1736 cm^{-1} koja odgovara istezanju karbonilne skupine. U ovom području kod 1700 cm^{-1} vidljiva je vrpca koja se može pripisati $\text{C}=\text{C}$ istezanju alkena. Karakteristične vrpce voskova prisutne su i u ovom uzorku. Vrpce u području $1247\text{ cm}^{-1} - 1179\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na prisutnost aromatskih spojeva.[12,13]

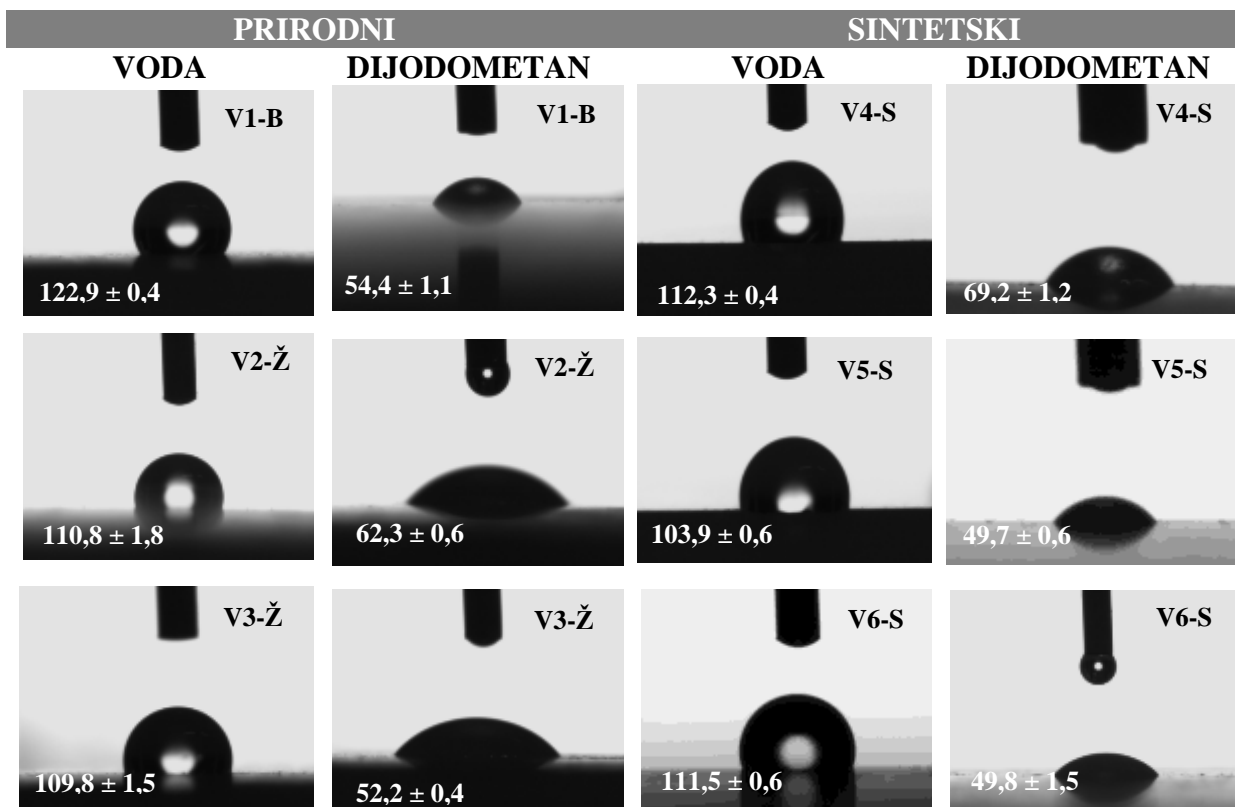


Slika 25. FTIR-ATR spektar parafina **V6-S**

Parafinski vosak je smjesa alifatskih ili zasićenih ugljikovodika dobiven iz sirove nafte destilacijom. Ima višu temperaturu vrenja nego benzin i diesel ali nižu od asfalta. FTIR-ATR spektar parafina, V6-S (slika 25) je jednostavan, s vidljivim apsorpcijskim vrpčama zasićenih C-H istezanja i CH₂ savijanja. Dvije jake CH₂ vrpce idljive su između 3000 i 2800 cm⁻¹, i znatno slabija CH₃ vrpca savijanja kod 1463cm⁻¹. Vrpce koje se javljaju u području 2848-3000 cm⁻¹ ν(CH₂) pripisuju se aromatskim i alifatskim ugljikovodicima voska. Vrpce u području 1366-1382 cm⁻¹ δ_s(CH₃) i 1458-1475 cm⁻¹ δ(CH₂) odgovaraju alifatskim ugljikovodicima voska. Vrpce u području 719-730 cm⁻¹ pripisuju se deformacijskim vibracijama dugačkih lanaca ugljikovodika.

4.2. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta

U nastavku rada provedena su ispitivanja površinskih karakteristika voskova mjerenjem kontaktnog kuta i određivanje slobodne površinske energije. Vrijednosti kontaktnih kutova i slike kapljica dobivene s vodom i dijodometanom prikazane su na slici 26.



Slika 26. Kontaktni kutovi s vodom i dijodometanom na uzorcima različitih voskova

Općenito, vrijednosti kontaktnog kuta s vodom ukazuju na hidrofobnost odnosno hidrofilnost površine. Visoke vrijednosti kontaktnih kutova s vodom na površini istraživanih voskova ukazuju na slabo vlaženje površine polarnom kapljevinom, vodom (slika 26). Rezultat ukazuje na visoku hidrofobnost površine svih ispitivanih voskova. Ovakav rezultat je u skladu s ishodnom strukturom voska koju uglavnom čine nepolarni alifatski ugljikovodici.

4.2.1 Slobodna površinska energija

Vrijednosti kontaktnih kutova s polarnom (voda) i nepolarnom (dijodometan) kapljevinom korištene su za proračun slobodne površinske energije primjenom modela geometrijske sredine (Owens-Wendt) i modela harmonijske sredine (Wu). [14,15] Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4 i 5.

Tablica 4. Vrijednosti slobodne površinske energije voskova proračunate prema modelu geometrijske sredine, Owens -Wendt

| Uzorak | Slobodna površinska energija γ (mJ m ⁻²) | | |
|--------|--|------------|----------|
| | γ^d | γ^p | γ |
| V1-B | 26,05 | 1,02 | 27,06 |
| V2-Ž | 27,25 | 0,02 | 27,27 |
| V3-Ž | 33,01 | 0,15 | 33,16 |
| V4-S | 23,32 | 0,00 | 23,32 |
| V5-S | 34,44 | 0,00 | 34,44 |
| V6-S | 30,01 | 1,95 | 31,96 |

Niske vrijednosti slobodne površinske energije voskova posljedica su njihove strukture koju uglavnom čine alifatski lanci ugljikovodika. Njihovu površinu uglavnom karakterizira prisutnost disperzijskih sila dok je vrijednost polarne komponente bliska ili jednaka nuli, što ukazuje na nepolarnu površinu voskova.

Tablica 5. Vrijednosti slobodne površinske energije voskova proračunate prema modelu harmonijske sredine, Wu

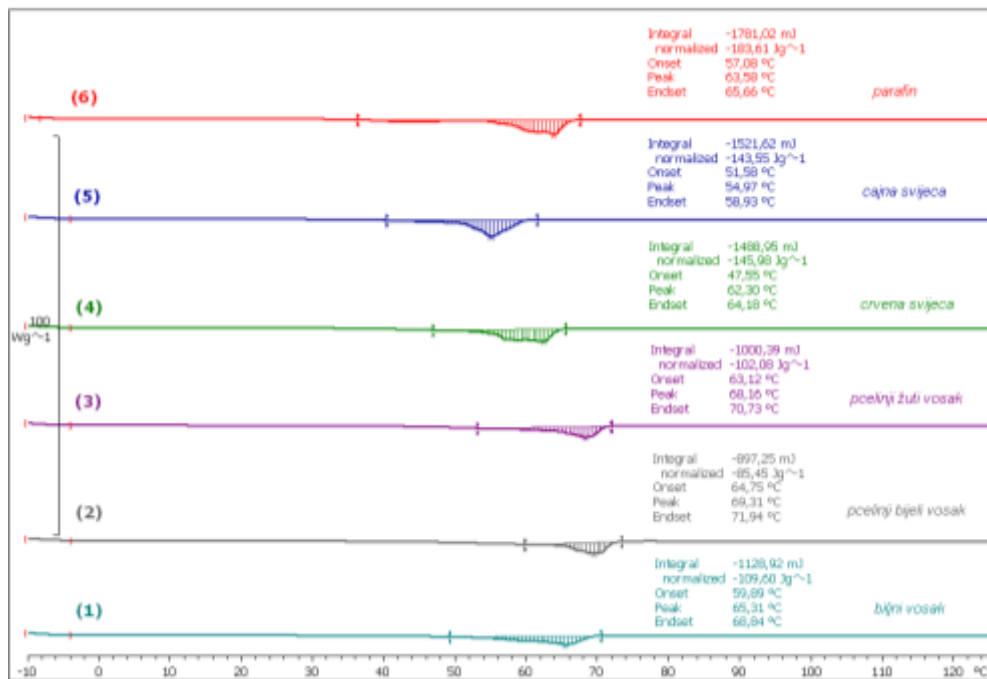
| Uzorak | Slobodna površinska energija γ (mJ m ⁻²) | | |
|-------------|--|------------|----------|
| | γ^d | γ^p | γ |
| V1-B | 28,33 | 0,00 | 28,33 |
| V2-Ž | 29,35 | 0,00 | 29,35 |
| V3-Ž | 34,30 | 0,00 | 34,30 |
| V4-S | 26,03 | 0,00 | 26,03 |
| V5-S | 36,55 | 0,19 | 36,74 |
| V6-S | 35,50 | 0,00 | 35,50 |

Izvjescna polarnost kod uzorka sojinog voska, pčelinjeg žutog voska i parafina, tablica 3 ukazuje na prisutnost polarnih spojeva kako je utvrđeno FTR-ATR spektroskopijom. Primjenom Wu-ovog modela za sve voskove vrijednost polarne komponente jednak je nuli. Općenito se za proračun površinske energije sustava niske energije preporuča primjena modela harmonijske sredine dok se za sustave visoke površinske energije preporuča primjena modela geometrijske sredine. Dobiveni podatci upućuju na slabe interakcije između polarnih molekula vode i voskova pa se vrpce koje se javljaju u FTIR spektrima kod oko 3400 cm⁻¹ mogu pripisati vezanoj vodi u strukturi voska.

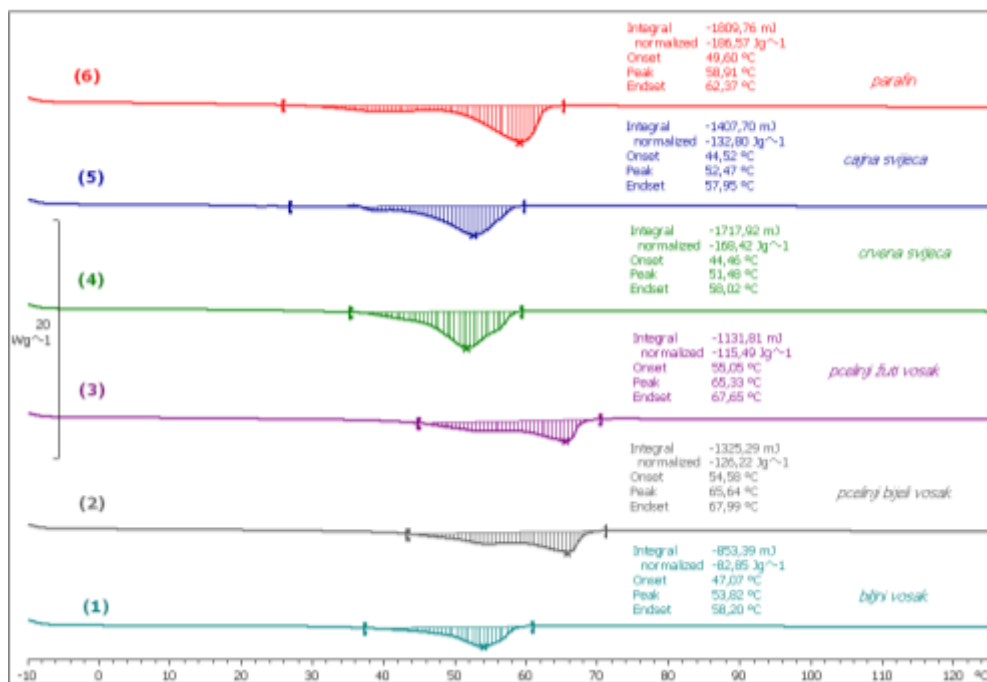
4.3. Rezultati diferencijalno pretražne kalorimetrije

Dalje su istražena toplinska svojstva voskova primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Usporedni DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja te ciklusa hlađenja prikazani su na slikama 27-29.

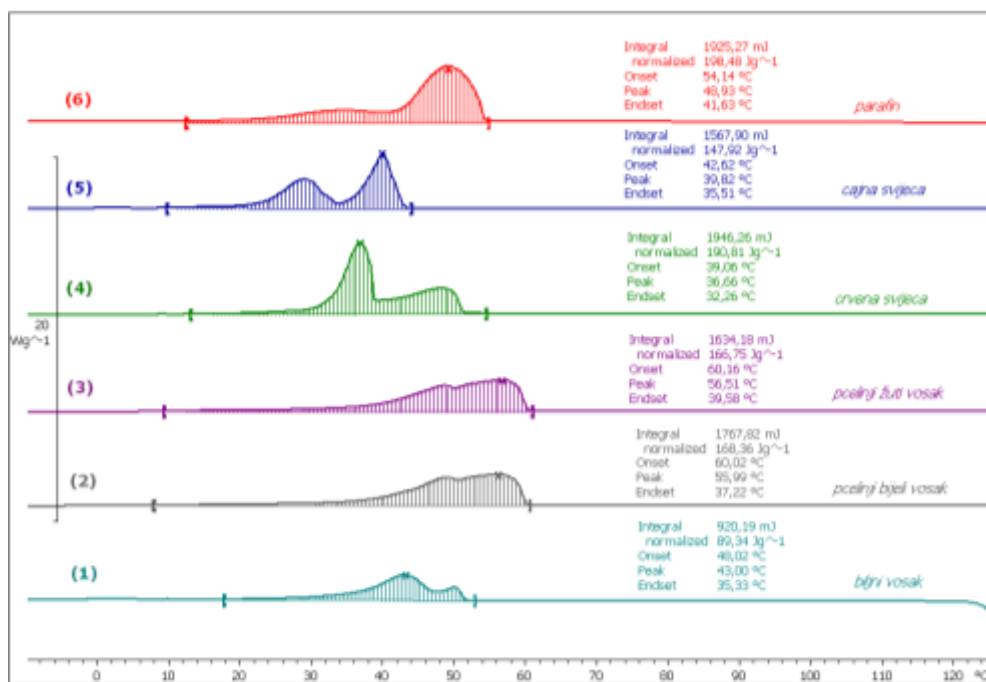
Vrijednosti temperatura taljenja, kristalizacije i entalpije taljenja i kristalizacije voskova **V1-B**, **V2-Ž**, **V3-Ž**, **V4-S**, **V5-S** i **V6-S** dobivene tijekom 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja očitane iz termograma prikazane su u tablici 6.



Slika 27. DSC krivulje voskova V1-B, V2-Ž, V3-Ž, V4-S, V5-S i V6-S dobivene tijekom 1. ciklusa zagrijavanja



Slika 28. DSC krivulje voskova V1-B, V2-Ž, V3-Ž, V4-S, V5-S i V6-S dobivene tijekom 2. ciklusa zagrijavanja



Slika 29. DSC krivulje voskova V1-B, V2-Ž, V3-Ž, V4-S, V5-S i V6-S dobivene tijekom ciklusa hlađenja

Tablica 6. Vrijednosti temperatura taljenja, kristalizacije i entalpije taljenja i kristalizacije voskova V1-B, V2-Ž, V3-Ž, V4-S, V5-S i V6-S dobivene tijekom 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja

| Uzorak | 1. ciklus zagrijavanja | | 2. ciklus zagrijavanja | | ciklus hlađenja | |
|--------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| | T_m (°C) | ΔH_m (Jg ⁻¹) | T_m (°C) | ΔH_m (Jg ⁻¹) | T_c (°C) | ΔH_c (Jg ⁻¹) |
| V1-B | 65,31 | 109,60 | 53,82 | 82,85 | 43,00 | 89,34 |
| V2-Ž | 69,31 | 85,45 | 65,64 | 126,22 | 55,99 | 168,36 |
| V3-Ž | 68,16 | 102,08 | 65,33 | 115,49 | 56,51 | 166,75 |
| V4-S | 62,30 | 145,98 | 51,48 | 168,42 | 36,66 | 190,81 |
| V5-S | 54,97 | 143,55 | 52,47 | 132,80 | 39,82 | 147,92 |
| V6-S | 63,58 | 183,61 | 58,91 | 186,57 | 48,93 | 198,48 |

Na DSC krivuljama zagrijavanja i hlađenja vidljiva su 1 do 2 pika taljenja ili pika kristalizacije. Prisutnost različitih toplinskih prijelaza utvrđenih DSC analizom ukazuje na razlike u kemijskom sastavu voskova te da se ne sastoje samo od jedne kemikalije već su to

smjese različitih spojeva. Zbog visoke osjetljivosti DSC tehnikom mogu se mjeriti i male razlike topline te je ova metoda pogodna za analizu voskova.

Voskovi prikazani na Slici 27 sastoje se od najmanje dvije komponente gdje je manji udio jedne s nižim pikom taljenja kod 30-50°C i druge koje je veća količina s jasno izraženim pikom kod 60-70°C. Poznato je da se sa sastavom voska mijenja nagib prijelaza u području temperatura 40 i 60°C zbog apsorpcije topline masnih kiselina i ugljikovodika [16].

1. ciklus se provodi kako bi se poništio utjecaj toplinske povijesti pripreme uzorka pa se nakon taljenja i ponovne kristalizacije dobivaju egzaktniji podatci. To je razlog zašto se podatci 1. i 2. ciklusa zagrijavanja značajno razlikuju. Nakon 2. ciklusa zagrijavanja mogu se jasnije vidjeti značajne razlike ponašanja voskova.

Prema DSC krivuljama prikazanim na Slici 27-29 i podacima u Tablici 6, iz početnih i konačnih temperatura, vršna temperatura taljenja i kristalizacije voskova razlikuje se ovisno o vrsti voska odnosno sastavu voska.

Parafin i vosak čajne svijeće pokazuju nešto širu ali sličnu krivulju kao vosak stolne svijeće. Parafin počinje mekšati već kod 25°C a vosak čajne svijeće i stolne svijeće kod 35°C te se potpuno rastale kod 65°C (parafin) i 60°C (čajna svijeća i stolna svijeća). Talište parafina više je za oko 5°C u odnosu na vosak čajne i stolne svijeće. S druge strane pčelinji vosak koji je prirodni vosak životinjskog podrijetla počinje mekšati kod 45°C a završetak taljenja je kod 70°C. Sojin vosak koji je prirodni vosak biljnog podrijetla počinje mekšati kod 35°C što znači skoro na tjelesnoj temperaturi a završetak taljenja je kod 60°C. Maksimum taljenja pčelinjeg voska javlja se kod znatno više temperature u odnosu na ostale vrste voskova. To je razlog zašto je parafin dosta mekan i savitljiv i lako se kala, dok je pčelinji vosak tvrdi i vrlo ga je teško rezati i visoke je kristalnosti. Biljni vosak, vosak čajne svijeće i vosak stolne svijeće također se lako deformiraju već kod 35°C. Pčelinji vosak ima znatno kompleksniju krivulju taljenja u odnosu na ostale uzorke.

Temperatura taljenja pčelinjeg voska viša je od temperature taljenja parafina. Razlog je u tome što parafin ima jednostavniju strukturu uglavnom lanaca alifatskih ugljikovodika i manje je molekulne mase nego pčelinji vosak koji se sastoji od smjese estera visoke molekulne mase i kompleksnije je strukture. Iz tablice 6 vidljivo je da postoji velika razlika u vrijednostima entalpije taljenja.

Entalpija taljenja pčelinjeg bijelog voska viša je od entalpije taljenja žutog voska, tablica 6. Razlog je u čistoći uzorka i većoj sposobnosti kristalizacije bijelog voska u odnosu

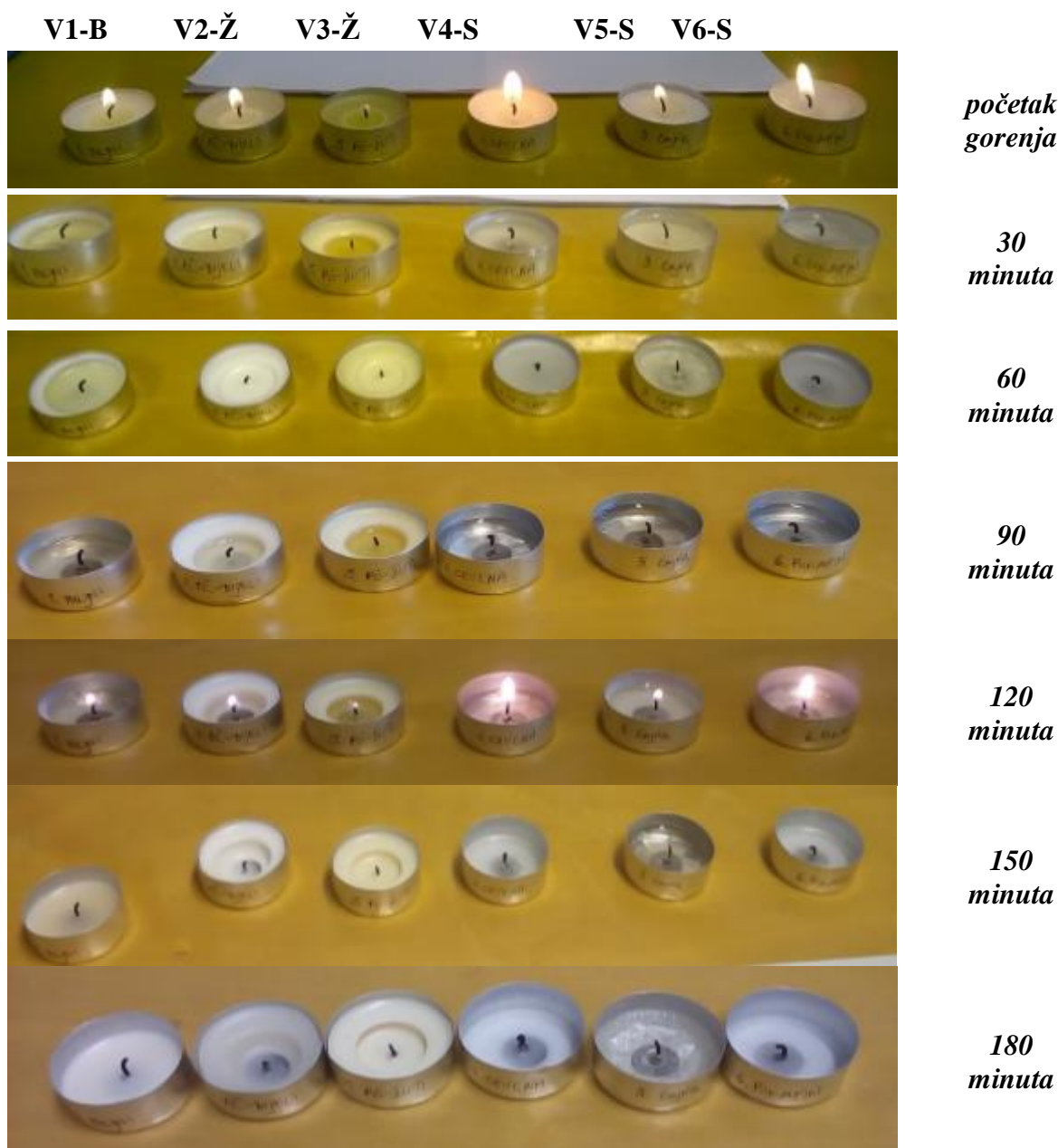
na žuti vosak u kojem su prisutne nečistoće koje onemogućavaju kristalizaciju. Najviša vrijednost entalpije taljenja dobivena je za parafin što ukazuje na veliki udio kristalne strukture i veću sposobnost kristalizacije ovog voska. Najmanju sposobnost kristalizacije ima sojin vosak kod kojeg je vrijednost entalpije taljenja dvostruko manja u odnosu na ostale voskove.

U ciklusu hlađenja vidljiva su dva jasno izražena prijelaza kod sintetskih voskova što je posljedica njihovog kemijskog sastava i velikog broja različitih komponenata. To je posebno izraženo kod voska stolne svijeće i voska čajne svijeće što ukazuje na to da su komercijalno dodani aditivi koji bi trebali doprinijeti boljim karakteristikama gotove svijeće. Prirodni voskovi sojin i pčelinji bijeli i žuti imaju nešto „jednostavniji“ prijelaz kristalizacije. Niska sposobnost kristalizacije i manji udio kristalne faze utvrđena je kod sojinog voska.

4.4. Rezultati mjerenja brzine gorenja voskova

U nastavku rada provedena su ispitivanja brzine gorenja voskova s namjerom da se utvrdi da li se i na koji način mijenja brzina gorenja obzirom na vrstu voska.

Na slici 30 prikazane su svijeće izrađene od različitih voskova pripremljene za mjerenje brzine gorenja voskova: sojinog, pčelinjeg bijelog voska, pčelinjeg žutog voska, voska stolne svijeće, voska čajne svijeće i parafina.



Slika 30. Uzorci „svijeća“ različitih voskova nakon različitih vremena gorenja

Vrijednosti mase uzoraka voskova („svijeća“) određene tijekom vremena gorenja od 180 minuta prikazane su u tablici 7 a vrijednosti gubitka mase izražene u % prikazane su u tablici 7.

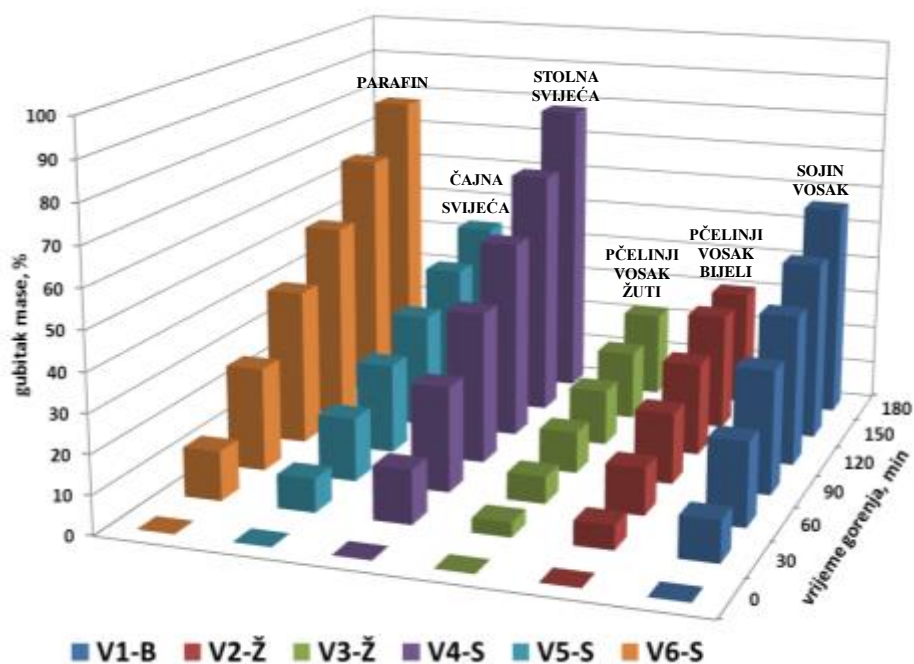
Tablica 7. Vrijednosti mase uzoraka voskova („svijeća“) tijekom vremena gorenja od 180 minuta

| Uzorak | Masa uzorka, (g) | | | | | | |
|--------|------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | 0 | 30 min | 60 min | 90 min | 120 min | 150 min | 180 min |
| V1-B | 12,443 | 11,135 | 9,763 | 8,47 | 7,568 | 6,633 | 5,441 |
| V2-Ž | 13,269 | 12,455 | 11,664 | 10,835 | 10,076 | 9,234 | 9,226 |
| V3-Ž | 11,975 | 11,531 | 11,14 | 10,698 | 10,247 | 9,825 | 9,316 |
| V4-S | 12,709 | 10,955 | 9,276 | 7,701 | 6,134 | 4,471 | 2,75 |
| V5-S | 13,173 | 12,037 | 11,02 | 10,123 | 9,246 | 8,35 | 7,497 |
| V6-S | 12,797 | 11,170 | 9,388 | 7,639 | 6,161 | 4,418 | 2,849 |

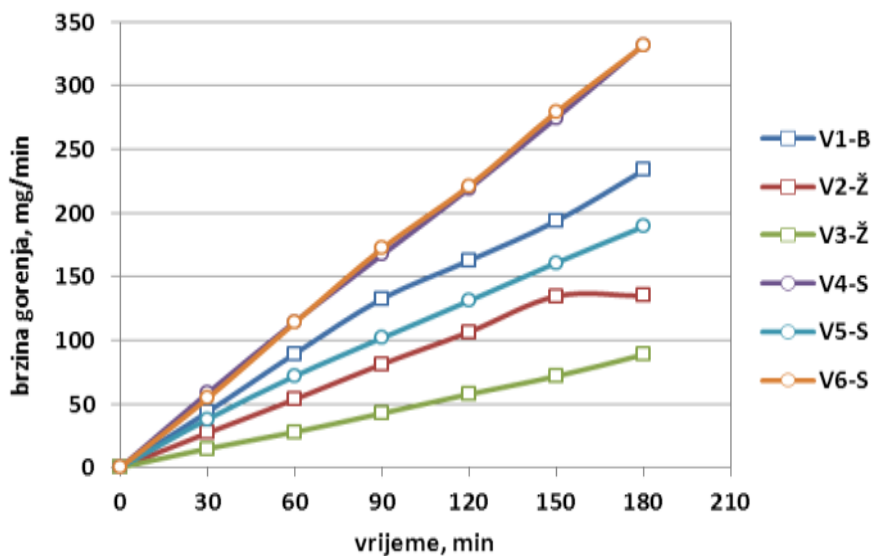
Tablica 8. Vrijednosti gubitka mase uzoraka voskova u % („svijeća“) tijekom vremena gorenja od 180 minuta

| Uzorak | Gubitak mase, (%) | | | | | | |
|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | 0 min | 30 min | 60 min | 90 min | 120 min | 150 min | 180 min |
| V1-B | 0 | 10,5 | 21,5 | 31,9 | 39,2 | 46,7 | 56,2 |
| V2-Ž | 0 | 6,1 | 12,1 | 18,3 | 24,1 | 30,4 | 30,5 |
| V3-Ž | 0 | 3,7 | 6,9 | 10,6 | 14,4 | 17,9 | 22,2 |
| V4-S | 0 | 13,8 | 27,0 | 39,4 | 51,7 | 64,8 | 78,4 |
| V5-S | 0 | 8,6 | 16,3 | 23,2 | 29,8 | 36,6 | 43,1 |
| V6-S | 0 | 12,7 | 26,6 | 40,3 | 51,9 | 65,5 | 77,7 |

Dobiveni podatci ukazuju na značajne razlike gorenja voskova, tablica 8 i 9. Najveći gubitak mase utvrđen je kod svijeće izrađene od voska stolne svijeće, zatim svijeće izrađene od parafina te svijeće izrađene od sojinog biljnog voska i voska čajne svijeće. Najmanji gubitak mase utvrđen je kod svijeća izrađenih od pčelinjeg žutog voska i pčelinjeg bijelog voska. Svijeće izrađene od pčelinjeg voska tijekom ispitivanja postepeno su gubile sposobnost zapaljenja što je rezultiralo neznatnim gubitkom mase u vremenu od 180 min.



Slika 21. Ovisnost gubitka mase voskova V1-B, V2-Ž, V3-Ž, V4-S, V5-S i V6-S o vremenu gorenja



Slika 22. Ovisnost brzine gorenja voskova V1-B, V2-Ž, V3-Ž, V4-S, V5-S i V6-S o vremenu gorenja

Iz ovisnosti brzine gorenja o vremenu vidljivo je da gotovo jednakom brzinom gore svijeća izrađena od parafina i svijeća izrađena od voska stolne svijeće. Najmanja brzina gorenja utvrđena je za svijeću izrađenu od žutog pčelinjeg voska. Dobiveni rezultati ukazuju na izrazitu ovisnost gorenja voska o vrsti, odnosno sastavu voska.

5. ZAKLJUČCI

- ☑ FTIR-ATR spektroskopskom analizom utvrđene su razlike u strukturi ispitivanih voskova
- ☑ Najkompleksniju strukturu ima uzorak voska stolne svijeće, što upućuje na prisutnost dodataka koji se komercijalno dodaju u svijeće radi boljeg gorenja
- ☑ Mjerenjima kontaktnog kuta s vodom utvrđena je visoka hidrofobnost površine uzoraka voska, što je posljedica njihove strukture koja se uglavnom sastoji od alifatskih ugljikovodika niske polarnosti
- ☑ Niske vrijednosti slobodne površinske energije proračunate preko Owens Wendt –ovog i Wu-ovog modela ukazuju na nisku aktivnost površine voskova i nepolarnu prirodu površine
- ☑ DSC analizom je utvrđena značajna razlika toplinskih prijelaza ovisno o vrsti voska
- ☑ Temperatura taljenja pčelinjeg voska viša je od temperature taljenja parafina a razlog je u tome što parafin ima jednostavniju strukturu uglavnom lanaca alifatskih ugljikovodika i manje je molekulne mase nego pčelinji vosak koji se sastoji od smjese estera visoke molekulne mase i kompleksnije je strukture.
- ☑ Najmanju sposobnost kristalizacije pokazuje sojin vosak dok najvišu parafin
- ☑ Iz ovisnosti brzine gorenja o vremenu vidljivo je da gotovo jednakom brzinom gore svijeća izrađena od parafina i svijeća izrađena od voska stolne svijeće.
- ☑ Najmanja brzina gorenja utvrđena je za svijeću izrađenu od žutog pčelinjeg voska.
- ☑ Dobiveni rezultati ukazuju na izrazitu ovisnost gorenja voska o vrsti, odnosno sastavu voska.

6. LITERATURA

1. Warth A. H., *The chemistry and technology of waxes*, Chapman & Hall, New York 1956.
2. Endlein E., Peleikis K.-H., *Natural Waxes- Properties, Compositions and Applications*, *SOFW Journal, International Journal for Applied Science* 4 (2011) 1-8.
3. Freund M. Mózes G. *Paraffin products: properties, technologies, applications*, Elsevier Science Pub. New York USA (1982).
4. Škorić I., *Organska kemija 2, predavanje: Karboksilne kiseline i derivati*, FKIT, 2015.
5. Schmidt J., *Organic Chemistry*. London: Oliver and Boyd. (1955).
6. <http://blog.briantcarroll.com/2004/12/this-is-chinese-wax-insect.html> (pristup 4. rujna 2017.)
7. https://www.makingcosmetics.com/Synthetic-Wax_p_1118.html (pristup 4. rujna 2017.)
8. Stepanski M., *Oil and gas, Wax Deoiling Technology for the Future*, Sulzer technical Review 1(2014), 12-15.
9. Derrick M. R., Stulik D., Landry J. M., *Infrared spectroscopy in conservation science*, the J. Paul Getty Trust, Los Angeles, 1999.
10. Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons 2004.
11. *What is in Those Candles?* Copyright Analytical Answers, Inc (2013) 1-4.
http://analyticalanswersinc.com/wp-content/uploads/2017/06/AA_CaseStudy_Candles1.pdf
12. Good R.J., *Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review*, u *Contact Angle, Wettability and Adhesion* (Ed. K. L. Mittal), VSP, Utrecht, (1993) 3-36.
13. *What is in Those Candles?* Copyright Analytical Answers, Inc (2013) 1-4.
http://analyticalanswersinc.com/wp-content/uploads/2017/06/AA_CaseStudy_Candles1.pdf(pristup 4. rujna 2017.)
14. Owens D. K., Wendt R.C. , *J. Appl. Polym. Sci.*, **13** (1969) 1741.
15. Wu S. , *J. Adhesion*, **5** (1973) 39.
16. Ruguo, Z., Hua, Z., Hong, Z., Ying, F., Kun, L., and Wenwen, Z., *Thermal analysis of four insect waxes based on differential scanning calorimetry (DSC)*, *Procedia Engineering* 18 (2011) 101 – 106.

